



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le 03/11/2017 par :

Barthélémy PRADINES

**Structure électronique et propriétés magnétiques statiques et dynamiques
d'alliages d'Heusler partiellement désordonnés et d'hétérostructures
tout-Heusler**

JURY

PR MAIRBEK CHSHIEV
PR ADLANE SAYEDE
DR ANNE HEMERYCK
DR HENRI JAFFRES
DR THIBAUT DEVOLDER
PR LIONEL CALMELS
DR RÉMI ARRAS

Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinateur
Examinateur
Co-directeur de thèse
Co-directeur de thèse

École doctorale et spécialité :

SDM : Physique de la matière - CO090

Unité de Recherche :

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (UPR 8011)

Directeur(s) de Thèse :

Pr Lionel CALMELS et Dr Rémi ARRAS

Rapporteurs :

Pr Mairbek CHSHIEV et Pr Adlane SAYEDE

Remerciements

Je remercie sincèrement :

- le mésocentre de calcul de l'université fédérale Toulouse Midi-Pyrénées CALMIP et ses ingénieurs Nicolas Renon et Pierrette Barbaresco
- les membres du jury : Mairbek CHSHIEV, Adlane SAYEDE, Anne HEMERYCK, Henri JAFFRES et Thibaut DEVOLDER
- le laboratoire d'accueil
- mes directeurs de thèse Lionel CALMELS et Rémi ARRAS

Table des matières

Liste des abréviations	7
Introduction	9
I Etat de l'art, motivations et outils numériques	11
1 Les Alliages d'Heusler : matériaux magnétiques prometteurs pour l'électronique de spin	13
1.1 Les alliages full-Heulser	14
1.1.1 Structure cristalline	14
a) Phase ordonnée $L2_1$	14
b) Principales phases totalement désordonnées	15
1.1.2 Propriétés électroniques et magnétiques des cristaux massifs	16
a) Structure électronique et moments magnétiques de quelques composés en phase ordonnée $L2_1$	16
b) Description du gap dans les alliages d'Heusler Co_2MnZ - Origine du comportement de type Slater-Pauling	17
c) Etudes expérimentales sur les alliages massifs à base de cobalt	20
1.1.3 Propriétés magnétiques des couches minces	20
a) Propriétés magnétiques statiques	20
b) Propriétés magnétiques dynamiques	21
1.1.4 Effets des défauts structuraux sur les propriétés magnétiques	21
a) Effets du désordre chimique	22
b) Effets liés à des changements de stœchiométrie et à des lacunes atomiques	22
1.1.5 Applications	23
a) Vannes de spin	24
b) Jonctions tunnel magnétiques	26
c) Injection de spin dans un semi-conducteur	30
1.2 Les alliages half-Heulser	31
1.2.1 Structure cristalline	31
1.2.2 Propriétés physiques et applications	32

2	Méthodes de calcul <i>ab initio</i> de la structure électronique	35
2.1	Equation de Schrödinger indépendante du temps et approximation de Born-Oppenheimer	35
2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	36
2.2.1	Théorèmes d'Hohenberg et Kohn	37
2.2.2	Ansatz de Kohn et Sham	39
2.2.3	Approximations standards de la fonctionnelle d'échange et corrélation . .	42
	a) Approximation de la densité locale	42
	b) Approximation de la densité locale de spin	43
	c) Approximation du gradient généralisé	44
2.3	Résolution des équations de Kohn-Sham grâce à une méthode d'ondes planes . .	44
2.3.1	Méthode des ondes planes augmentées	45
2.3.2	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées	47
	a) Concept	47
	b) Le code WIEN2k	48
2.3.3	Méthode <i>projector augmented wave</i>	52
	a) Concept	53
	b) Le code VASP	54
2.4	La méthode de la fonction de Green Korringa-Kohn-Rostoker	54
2.4.1	Problème à un site	57
	a) Approximation des sphères atomiques	57
	b) Potentiel atomique non-sphérique	58
2.4.2	Théorie des diffusions multiples	59
	a) Systèmes finis et formulation dans l'espace réel	59
	b) Systèmes périodiques et espace réciproque	61
2.4.3	Fonction de Green retardée à un électron	61
2.4.4	Traitement du désordre chimique : approximation du potentiel cohérent .	62
2.4.5	Formule de Lloyd	64
2.4.6	Le code SPRKKR	65
	a) Généralités	65
	b) Calcul numérique du paramètre d'amortissement de Gilbert	67
	c) Calcul numérique des intégrales d'échange	70
2.5	Supercalculateurs et calculs haute performance	70
2.5.1	Le supercalculateur EOS (CALMIP)	70
2.5.2	Modes de parallélisation	71
	a) WIEN2k	71
	b) VASP	72
	c) SPRKKR	72
2.6	Conclusion et utilisation des codes de calcul	72

II	Cristaux massifs d'alliages d'Heusler magnétiques à base de cobalt	75
3	Influence des défauts structuraux sur les propriétés électroniques et magnétiques du cristal massif de Co_2MnSi	77
3.1	Etat de l'art	77
3.2	Propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Co_2MnSi en phase L2_1	79
3.2.1	Méthodes et paramètres de calcul	79
3.2.2	Structure électronique et propriétés magnétiques de la phase L2_1	81
3.2.3	Influence des paramètres de calcul et du choix de la fonctionnelle sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage en phase L2_1	85
3.3	Effets du désordre chimique sur les propriétés physiques de l'alliage Co_2MnSi . .	86
3.3.1	Influence du désordre sur le paramètre de maille	87
3.3.2	Influence du désordre sur l'énergie de l'état fondamental	88
3.3.3	Influence du désordre sur les propriétés électroniques	89
	a) Densité d'états	89
	b) Fonction spectrale de Bloch	90
3.3.4	Influence du désordre sur les propriétés magnétiques statiques	91
	a) Moments magnétiques	91
	b) Intégrales d'échange J_{ij}	98
	c) Constantes d'échange D et A	100
3.3.5	Influence du désordre sur le coefficient d'amortissement de Gilbert α . . .	103
3.3.6	Discussion	104
3.4	Effets d'une déformation de la maille élémentaire et du désordre chimique sur les propriétés électroniques et magnétiques	108
3.4.1	Influence du paramètre de maille sur la variation des propriétés magnétiques induite par le désordre	108
3.4.2	Influence des déformations tétraгонаles et du désordre chimique sur les propriétés électroniques et magnétiques	110
	a) Paramétrage de la maille élémentaire de Co_2MnSi	110
	b) Propriétés physiques du cristal déformé tétragonalement	110
3.5	Effets des lacunes sur les propriétés électroniques et magnétiques	112
3.6	Conclusion	113
4	Influence du désordre chimique sur les propriétés électroniques et magnétiques des alliages d'Heusler Co_2FeAl, Co_2MnSn et Co_2MnAl	115
4.1	Etat de l'art	116
4.2	Energie de l'état fondamental	117
4.3	Structure électronique	118
4.4	Propriétés magnétiques statiques	122
4.5	Coefficient d'amortissement de Gilbert α	123
4.6	Conclusion	127

III	Hétérostructures "tout-Heusler" pour l'électronique de spin	129
5	Interfaces entre Co_2MnSi et Heusler métalliques non-magnétiques	131
5.1	Etat de l'art	133
5.2	Alliages d'Heusler métalliques non-magnétiques massifs	134
5.3	Paramètres de calcul et description de la structure des supercellules	136
5.4	La supercellule $\text{Fe}_2\text{VAl}/\text{Co}_2\text{MnSi}$	138
5.4.1	Distances entre plans atomiques	138
5.4.2	Structure électronique	138
5.4.3	Moments magnétiques	140
5.4.4	Discussion	141
5.4.5	Bilan	144
5.5	La supercellule $\text{RhNiSi}/\text{Co}_2\text{MnSi}$	144
6	Interfaces entre Co_2MnSi et Heusler semi-conducteurs non-magnétiques	151
6.1	Etat de l'art	152
6.2	Alliages d'Heusler isolants non-magnétiques massifs et présentation des supercellules	152
6.3	La supercellule $\text{Fe}_2\text{TiSi}/\text{Co}_2\text{MnSi}$	154
6.3.1	Distances entre plans atomiques	154
6.3.2	Structure électronique	154
6.3.3	Moments magnétiques	158
6.3.4	Bilan	159
6.4	La supercellule $\text{CoTiAs}/\text{Co}_2\text{MnSi}$	159
6.5	Conclusion	164
7	Défauts à l'interface Fe_2/MnSi	165
7.1	Energie de création des défauts	166
7.2	Permutations Fe/Mn	167
7.3	Permutations Co/Mn	168
7.4	Permutations V/Fe ou Ti/Fe	170
7.5	Permutations Co/Fe	172
7.6	Permutations Mn/V ou Mn/Ti	174
7.7	Conclusion	175
	Conclusions et perspectives	179
	Appendices	183
A	Dynamique de l'aimantation	185
A.1	L'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert	185

A.2	Phénomènes microscopiques responsables de la dissipation de la précession de l'aimantation	187
A.2.1	Effets extrinsèques	187
	a) Résonances locales	187
	b) Diffusion à deux magnons	188
A.2.2	Effets intrinsèques	189
	a) Diffusion phonon-magnon	190
	b) Courants de Foucault	190
	c) Amortissement dû aux rayonnements électromagnétiques	190
	d) Amortissement dû à l'interaction spin-orbite	190
A.3	Le <i>torque correlation model</i> de Kamberský	191
	a) Contributions intrabandes	193
	b) Contributions interbandes	193
B	De la fonction de Green d'un système électronique à l'équation de Dyson	195
C	Densité d'états par couple de plans atomiques dans les hétérostructures tout-Heusler	199

Liste des abréviations

AE : *All electrons*
APW : *Augmented plane waves*
ASA : *Atomic sphere approximation*
ASW : *Augmented Spherical Wave*
BSF : *Breathing Fermi Surface*
CFA : Co_2FeAl
CIP : *Current in plane*
CMA : Co_2MnAl
CMS : Co_2MnSi
CMSn : Co_2MnSn
CPA : *Coherent potential approximation*
CPP : *Current perpendicular to plane*
DFT : *Density functional theory*
DOS : *Density of states*
FET : *Field effect transistor*
f.u. : Formule unité
FVA : Fe_2VAl
GF : *Green's function*
GGA : *Generalized gradient approximations*
GMR : *Giant Magnetoresistance*
HF : Hartree Fock
KKR : Korringa-Kohn-Rostoker
LAPW : *Linearized augmented plane waves*
LDA : *Local density approximations*
LLG : Landau Lifshitz Gilbert
LMTO : *Linearised muffin tin orbital*
LSDA : *Local spin density approximations*
MBE : *Molecular beam epitaxy*
MPI : *Message Passing Interface*
NL-CPA : *Non local coherent potential approximation*
RKKY : Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
MRAM : *Magnetic random access memory*
NMR : *Nuclear magnetic resonance*

PAW : *Projector augmented wave*
PBE : Perdew Ernzerhof et Burke
PW : Perdew et Wang
PLD : *Pulsed laser deposition*
SPRKKR : *Spin-Polarised Relativistic KKR*
 T_C : Température de Curie
TCM : *Torque correlation model*
TMR : *Tunnel magnetoresistance*
VWN : Vosko, Wilk et Nusair
XMCD : *X-ray magnetic circular dichroism*

Introduction

Les alliages d'Heusler sont des composés ternaires aux propriétés électroniques et magnétiques extrêmement variées. Actuellement étudiés pour un large spectre d'applications, allant du thermoélectrique au solaire, ils nous intéresseront dans le cadre de cette thèse du fait de leurs caractéristiques avantageuses pour l'électronique de spin.

Depuis la prédiction de la demi-métallicité de certains membres de cette famille dans les années 80, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont contribué à prouver que ces alliages avaient toutes les caractéristiques attendues d'un matériau magnétique pour la spintronique. Cette famille d'alliages a ainsi su s'illustrer avec des composés présentant en même temps une grande température de Curie (> 900 K), une forte polarisation en spin au niveau de Fermi ($> 90\%$), un grand moment magnétique ($> 4 \mu_B$ par formule unité), ainsi qu'un faible coefficient d'amortissement de Gilbert ($< 1 \times 10^{-3}$). Ces remarquables propriétés font que de nombreux alliages d'Heusler sont actuellement au centre d'une intense activité de recherche visant à les incorporer en tant qu'électrode magnétique dans des jonctions tunnel magnétiques, des vannes de spin ou encore dans des dispositifs hyperfréquences.

Cependant, malgré des résultats encourageants, les mesures effectuées sur des dispositifs à base d'alliages d'Heusler ne sont pas toujours à la hauteur des prédictions numériques : valeurs de magnétoresistance plus faibles qu'attendues, faible polarisation en spin au niveau de Fermi, coefficient d'amortissement de Gilbert dix fois plus grand que celui calculé... Les deux principales hypothèses avancées pour expliquer les différences entre résultats théoriques et expérimentaux sont la présence de défauts structuraux dans le matériau et l'apparition d'états d'interface néfastes dans les hétérostructures et multicouches.

L'intérêt des techniques de calcul *ab initio* pour la compréhension des résultats expérimentaux n'étant plus à démontrer, nous avons choisi d'effectuer des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour répondre aux diverses questions se posant autour des alliages d'Heusler. L'ambition de cette thèse est de contribuer au développement de dispositifs pour l'électronique de spin plus performant, en élargissant le savoir théorique sur les alliages d'Heusler. Nous avons, pour cela, entrepris de réaliser les deux objectifs suivants :

- comprendre l'impact des défauts structuraux sur les propriétés électroniques et magnétiques d'alliages d'Heusler massifs afin d'expliquer les différences constatées entre valeurs calculées et valeurs mesurées. Pour cela, nous nous sommes principalement focalisés sur l'étude de désordres chimiques partiels. Ce type d'analyse n'est pas disponible dans la littérature qui ne décrit en général que les propriétés d'alliages d'Heusler parfaitement ordonnés ou totalement désordonnés, alors que les échantillons présentent le plus souvent un taux de désordre intermédiaire. D'autres types de défauts tels que les déformations tétraгонаles ou les lacunes ont aussi été envisagés.

- proposer des hétérostructures innovantes pour l'électronique de spin, entièrement constituées d'alliages d'Heusler et dans lesquelles les interfaces ne viennent pas détruire les propriétés physiques des matériaux choisis. L'utilisation d'un alliage d'Heusler comme espaceur non-magnétique (isolant ou métallique) dans des composantes pour la spintronique est en effet une possibilité prometteuse pour optimiser ces dispositifs.

Après une **première partie** décrivant le contexte, les motivations (chapitre 1) et les outils numériques de cette thèse (chapitre 2), nous présenterons les résultats obtenus durant ces trois années au CEMES.

La **deuxième partie** du manuscrit, composée des chapitres 3 et 4, se focalise sur l'étude des **défauts structuraux dans les alliages d'Heusler massifs à base de Co**. Le chapitre 3 étudie en détails l'impact de plusieurs types de désordres chimiques partiels ($D0_3$, B2, A2), des déformations tétraogonales du cristal et des lacunes sur les caractéristiques physiques de l'alliage d'Heusler demi-métallique **Co₂MnSi**. Dans le chapitre 4, l'étude du désordre chimique présentée pour Co₂MnSi est étendue aux alliages d'Heusler **Co₂FeAl**, **Co₂MnSn** et **Co₂MnAl**. Nous comparons les propriétés magnétiques statiques et dynamiques (coefficient d'amortissement de Gilbert) des quatre composés en fonction du taux de désordre.

La **dernière partie** de cette thèse, subdivisée en trois chapitres, entreprend l'étude des propriétés d'interface de multicouches "tout-Heusler" pour l'électronique de spin. Le chapitre 5 étudie la variation des propriétés électroniques et magnétiques au voisinage d'interfaces constituées d'une électrode magnétique demi-métallique (**Co₂MnSi**) et d'un espaceur métallique non-magnétique (**Fe₂VAl** ou **RhNiSi**). Dans le chapitre 6, une étude analogue est conduite pour des interfaces entre Co₂MnSi et les alliages d'Heusler isolants non-magnétiques **Fe₂TiSi** et **CoTiAs**. Finalement, dans le chapitre 7, nous étudions l'impact de défauts structuraux (**permutations atomiques**) sur les propriétés physiques de l'interface Fe₂/MnSi, qui apparaît comme étant la terminaison la plus intéressante parmi les interfaces considérées dans les chapitres 5 et 6.

Première partie

Etat de l'art, motivations et outils numériques

Chapitre 1

Les Alliages d'Heusler : matériaux magnétiques prometteurs pour l'électronique de spin

La découverte de la famille des alliages d'Heusler remonte à 1903 [1]. L'ingénieur allemand Friedrich Heusler s'aperçoit alors que le composé Cu_2MnAl qu'il étudie présente un caractère ferromagnétique, alors qu'aucun des atomes le constituant n'est ferromagnétique. C'est en 1934 qu'une étude par rayons X, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [2]. Après un répit médiatique, cette famille de composés revient au premier plan en 1983, avec la prédiction théorique de la propriété de demi-métallicité pour le demi-Heusler NiMnSb [3]. Cette propriété électronique, caractérisée par la présence d'une bande interdite autour du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes pour une des deux directions de spins, est intensément recherchée dans la communauté de l'électronique de spin, car elle pourrait maximiser l'efficacité de nombreux dispositifs de la spintronique. Depuis lors, une intense activité de recherche existe autour de ces matériaux. Cette vaste famille (plus de 1000 composés identifiés) exhibe un grand nombre de comportements magnétiques différents. Nous allons, dans ce chapitre, nous attacher à introduire ces alliages. Nous recenserons les résultats précédemment obtenus dans la littérature et expliquerons en quoi ces composés sont potentiellement de parfaits matériaux pour la réalisation de dispositifs hyperfréquences ou spintroniques.

Selon leur composition chimique, les alliages d'Heusler ternaires sont classés en deux principales catégories : les alliages half-Heusler et les alliages full-Heusler. Même si, initialement, les alliages half-Heusler se sont illustrés pour leur intérêt potentiel pour l'électronique de spin, ces derniers sont aujourd'hui de plus en plus étudiés pour des applications thermoélectriques ou solaires [4, 5]. Ces dispositifs n'étant pas au centre de cette thèse, les alliages half-Heusler ne seront donc décrits que succinctement dans la section 1.2. Une description plus détaillée sera présente dans le manuscrit dans les rares cas où nous étudierons un alliage half-Heusler non magnétique, comme dans la partie III. Certains alliages full-Heusler exhibent, en plus d'une demi-métallicité théorique [6], un très faible coefficient d'amortissement de Gilbert théorique [7] ($\alpha < 10^{-3}$), une grande température de Curie (> 900 K), ainsi qu'un faible désaccord paramétrique avec les substrats habituellement utilisés dans la communauté de la spintronique (MgO , AlO_x , Cr , Ag , ...) [8]. Toutes ces propriétés font que cette famille de composés est encore actuellement intensivement étudiée, en vue d'applications en électronique de spin. Les alliages full-Heusler magnétiques seront le sujet principal de cette thèse et seront présentés en section 1.1. Le fonctionnement des dispositifs technologiques pour l'électronique de spin cités dans ce chapitre sera rappelé dans la section 1.1.5.

1.1 Les alliages full-Heusler

Historiquement, les composés full-Heusler sont les premiers alliages d'Heusler à avoir été synthétisés [1, 8]. Ils commencent à attirer l'attention des physiciens grâce à des calculs *ab initio* prédisant la demi-métallicité de nombreux membres de ladite sous-famille [6, 9, 10, 11].

Nous nous concentrerons dans cette thèse, après une présentation de leur structure cristallographique, sur alliages les full-Heusler demi-métalliques à base de Co. Ces derniers sont en effet les plus susceptibles d'être incorporés dans des dispositifs, grâce à leur température de Curie élevée (pouvant aller jusqu'à 1100 K pour Co_2FeSi), leur forte aimantation (en général $\geq 4\mu_B/\text{f.u.}$), leur largeur de bande interdite des électrons de spin minoritaire élevée (≥ 0.4 eV), leur faible désaccord paramétrique avec les substrats usuels et leur faculté à rester chimiquement mieux ordonnés que les alliages half-Heusler.

1.1.1 Structure cristalline

a) Phase ordonnée L2_1

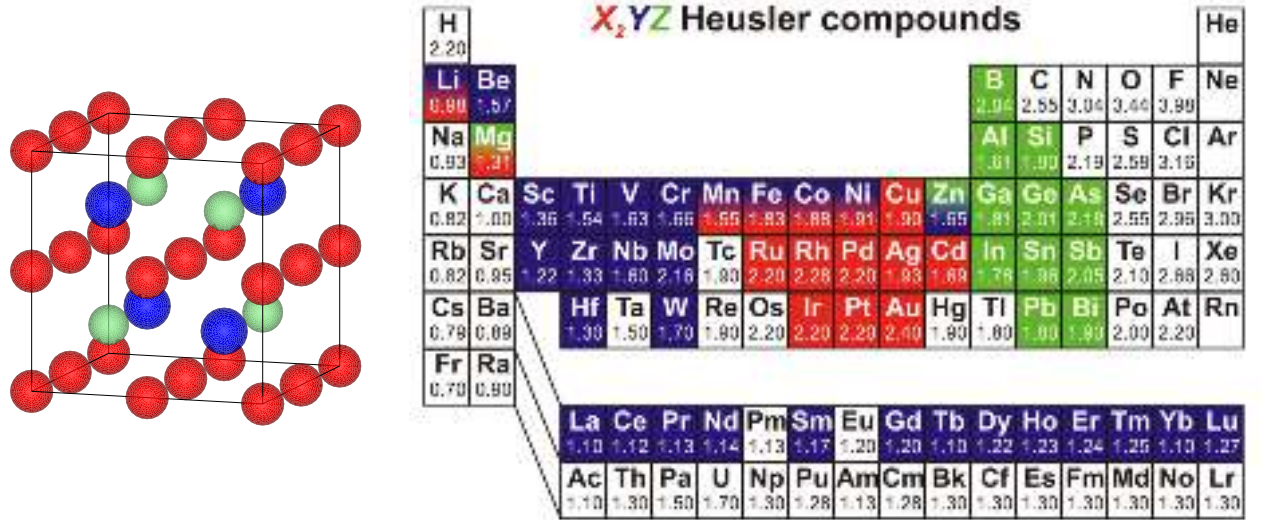


FIGURE 1.1 – Structure cristalline des alliages full-Heusler X_2YZ ordonnés et classification périodique des éléments résumant les combinaisons chimiques aboutissant à un alliage full-Heusler (image issue de la Ref [12]).

Les alliages full-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ et la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée L2_1 est représentée sur la figure 1.1. Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n° 225), les atomes X, Y et Z occupent respectivement les positions de Wyckoff 8c, 4a et 4b. Chaque atome est situé dans un environnement cubique. Les atomes X sont entourés, en premiers voisins, par 4 atomes Y et 4 atomes Z, alors que les espèces chimiques Y et Z sont chacune entourées par 8 atomes X. Toutes ces informations sont présentes dans le tableau 1.1. Généralement, les atomes X et Y sont des métaux de transition et l'atome Z est un élément du groupe principal ; la liste exhaustive des combinaisons d'éléments aboutissant à un alliage d'Heusler est résumée sur la Fig 1.1.

atome	1 ^{er} voisins	d/a_0	2 nd voisins	d/a_0	3 ^e voisins	d/a_0
X	4Y et 4Z	0.433	6X	0.5	12X	0.707
Y	8X	0.433	6Z	0.5	12Y	0.707
Z	8X	0.433	6Y	0.5	12Z	0.707

TABLE 1.1 – Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d’atomes dans un alliage full-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$. a_0 est le paramètre de maille de l’alliage.

b) Principales phases totalement désordonnées

Des investigations par diffraction de neutrons et par diffraction de rayons X ont révélé la présence récurrente de désordre chimique dans des échantillons de full-Heusler [13, 14]. Nous présentons donc, dans cette sous-section, les principales phases cristallographiques totalement désordonnées des alliages full-Heusler. Pour introduire ces phases, nous partirons d’un exemple concret : l’alliage Co_2MnSi . La phase $L2_1$ parfaitement ordonnée est la phase décrite en amont pour présenter la famille des full-Heusler. Dans cette phase, chaque espèce chimique occupe un site atomique bien défini : les atomes de Co sont sur les sites X, ceux de Mn sur les sites Y et ceux de Si sur les sites Z. En phase B2, les atomes de Mn et de Si sont distribués équitablement et aléatoirement entre les sites Y et Z. En phase $D0_3$, ce sont les Co et les Mn qui sont répartis équitablement et aléatoirement entre les sites X et Y (les atomes de Co étant deux fois plus nombreux que ceux de Mn). Enfin, en phase A2, les espèces chimiques (Co, Mn, Si) sont toutes équitablement et aléatoirement réparties sur tous les sites atomiques X, Y et Z. Ces quatre phases sont représentées sur la figure 1.2. Pour plus d’informations sur l’origine des notations employées, voir la référence [15].

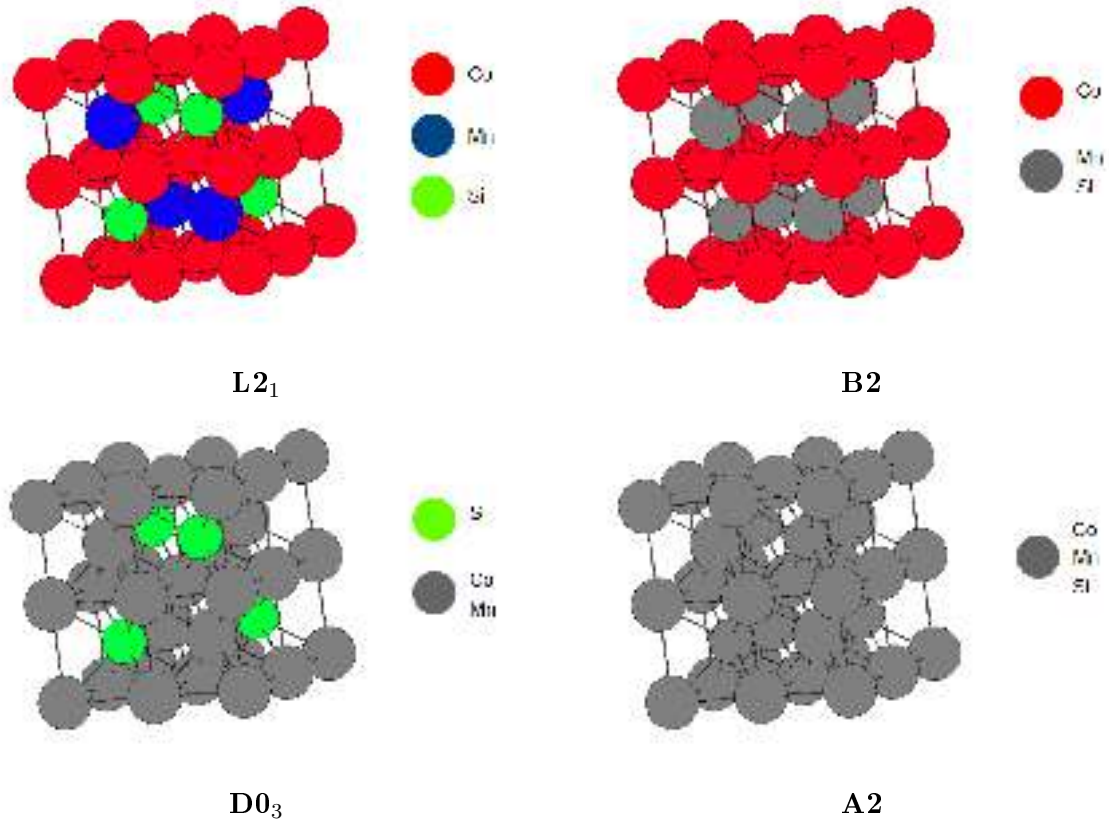


FIGURE 1.2 – Illustration des 4 principales phases cristallographiques totalement ordonnée ($L2_1$) ou désordonnées (B2, $D0_3$ et A2) de l’alliage de Co_2MnSi .

Même si la plupart des alliages full-Heulser cristallisent préférentiellement en phase L2₁, certains membres de la famille peuvent, selon la nature chimique de leurs constituants, préférer la phase B2. Le tableau 1.2 résume les propriétés cristallographiques de certains alliages d'Heusler magnétiques. Il est bon de noter qu'en plus de la composition chimique, la stabilité de la phase L2₁ dépend aussi des conditions de dépôt qui peuvent induire un ordre B2 ou même A2.

	Paramètre de maille (Å)	Phase cristallographique	T _C (K)
Co ₂ MnSi [8]	5.654	L2 ₁	985
Co ₂ MnAl [8]	5.756	B2	693
Co ₂ MnGe [8]	5.743	L2 ₁	905
Co ₂ MnSn [8]	6.000	L2 ₁	829
Co ₂ FeAl [16, 17]	5.730	B2	1000
Co ₂ FeSi [18]	5.640	L2 ₁	1100

TABLE 1.2 – Paramètre de maille, phase cristallographique observée préférentiellement et température de Curie (T_C) de quelques alliages full-Heusler magnétiques.

1.1.2 Propriétés électroniques et magnétiques des cristaux massifs

a) Structure électronique et moments magnétiques de quelques composés en phase ordonnée L2₁

La Fig 1.3 représente la densité d'états totale de plusieurs alliages d'Heuler, calculée grâce à des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité par Galanakis *et al.*, en utilisant les paramètres de maille expérimentaux [19]. Ces composés sont tous ferromagnétiques, et possèdent tous une faible valeur de la densité d'états (DOS) au niveau de Fermi (E_F) pour les électrons de spin minoritaire (en comparaison aux valeurs de la DOS à E_F des électrons de spin majoritaire), ce qui leur procure une forte polarisation en spin au niveau de Fermi $P(E_F)$. Cette quantité est définie dans notre thèse de la façon suivante :

$$P(E_F) = \frac{n^\uparrow(E_F) - n^\downarrow(E_F)}{n^\uparrow(E_F) + n^\downarrow(E_F)} \quad (1.1)$$

où $n^\uparrow(E_F)$ et $n^\downarrow(E_F)$ sont respectivement les densités d'états au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire et minoritaire. Les composés Co₂MnSi et Co₂MnGe sont quant à eux demi-métalliques (100% de polarisation en spin au niveau de Fermi), grâce à la position centrale du niveau de Fermi dans la large bande interdite des électrons de spin minoritaire. Ces graphes sont qualitativement similaires les uns aux autres ; cependant, selon la composition chimique, la position du niveau de Fermi et la largeur de la bande interdite des électrons de spin minoritaire peuvent être ajustées au gré des besoins. Cette possibilité de réglage fin des propriétés électroniques participe à l'actuel succès de cette famille.

Dans ces composés et comme dans la plupart des solides cristallins, le moment magnétique orbital est extrêmement faible devant le moment magnétique de spin. Il est, de ce fait, souvent négligé dans la littérature. Les valeurs du moment magnétique de spin par atome et par formule unité des quatre alliages sont répertoriées dans le tableau 1.3.

Les atomes de Co ont, selon les composés, un moment magnétique variant de ≈ 0.7 à $1 \mu_B$. L'origine de ce moment proche de $1 \mu_B$ (donc $2 \mu_B$ pour les deux atomes de la formule unité) vient principalement de deux bandes d inoccupées des électrons de spin minoritaire. Ce comportement est explicité dans la sous-section suivante. Les atomes de Mn ont, dans les exemples présentés ci-dessus, un moment magnétique compris entre $2.7 \mu_B$ et $3.2 \mu_B$. Finalement, les atomes du troisième élément (Z) ont un moment magnétique extrêmement faible (et très souvent négatif)

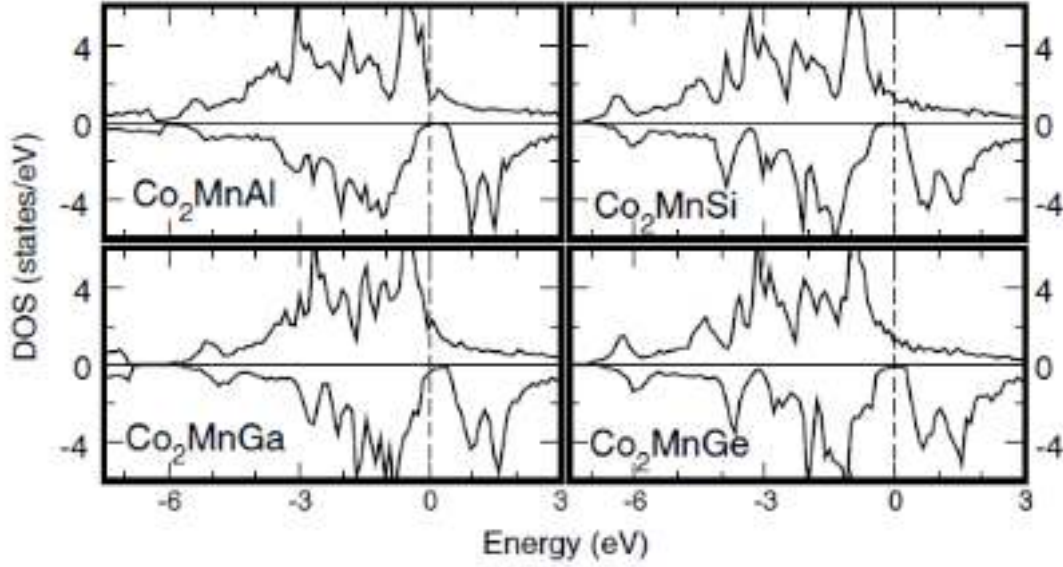


FIGURE 1.3 – Densité d'états totale des alliages full-Heusler Co_2MnAl , Co_2MnSi , Co_2MnGa et Co_2MnGe calculée par Galanakis *et al.* [19].

devant le moment magnétique de spin des autres atomes. Ceci est le cas dans la grande majorité des alliages d'Heusler étudiés dans la littérature.

$M^{\text{spin}} (\mu_B)$	Co	Mn	Z	Total
Co_2MnAl	0.768	2.530	-0.096	3.970
Co_2MnGa	0.688	2.775	-0.093	4.058
Co_2MnSi	1.021	2.971	-0.074	4.940
Co_2MnGe	0.981	3.040	-0.061	4.941
Co_2MnSn	0.929	3.203	-0.078	4.984

TABLE 1.3 – Moments magnétiques de spin par atome et par formule unité des alliages Co_2MnAl , Co_2MnGa , Co_2MnSi , Co_2MnGe et Co_2MnSn calculés par Galanakis *et al.* [19].

Les alliages d'Heusler présentés ici ont tous un moment magnétique de spin total très proche d'une valeur entière. Ce moment de spin total dépend du nombre d'électrons de valence N_t selon la loi $M_t = (N_t - 24) \mu_B$ par formule unité (f.u.). Ce type de comportement est qualifié de Slater-Pauling et l'origine de cette propriété est expliquée dans la sous-section suivante.

b) Description du gap dans les alliages d'Heusler Co_2MnZ - Origine du comportement de type Slater-Pauling

Nous présentons ici une explication qualitative de l'origine du comportement de type Slater-Pauling des alliages full-Heusler Co_2MnZ , tirée de la référence [19] et basée sur la description de la bande interdite autour du niveau de Fermi, pour les électrons de spin minoritaire. Par souci de concision et de simplicité, nous nous focaliserons sur les états d des atomes de Co et de Mn, en négligeant l'influence des bandes sp de l'atome Z, qui sont très basses en énergie. Il est toutefois utile de noter que dans les composés présentement étudiés, le nombre d'électrons d du système peut être contrôlé par le nombre d'électrons de valence de l'atome Z. En effet, les 8 bandes sp de cet atome ne peuvent être que partiellement remplies par les v électrons de valence de ce

même atome. Cet atome est souvent un atome dont la dernière couche partiellement occupée est la couche p . $(8 - v)$ électrons d des atomes de Co et de Mn vont donc peupler les bandes sp de l'atome Z. Dans le cas de Co_2MnSi par exemple, 4 des électrons d du système viennent sur les bandes sp de l'atome de Si et pour Co_2MnAl , 5 électrons d viennent sur celles de l'atome Al. La grande versatilité magnétique des alliages d'Heusler repose, entre autres, sur la liberté d'ingénierie qu'offre cette inhabituelle caractéristique. Le raisonnement ci-dessous est effectué autour du point Γ de la zone de Brillouin, qui présente la symétrie complète du système.

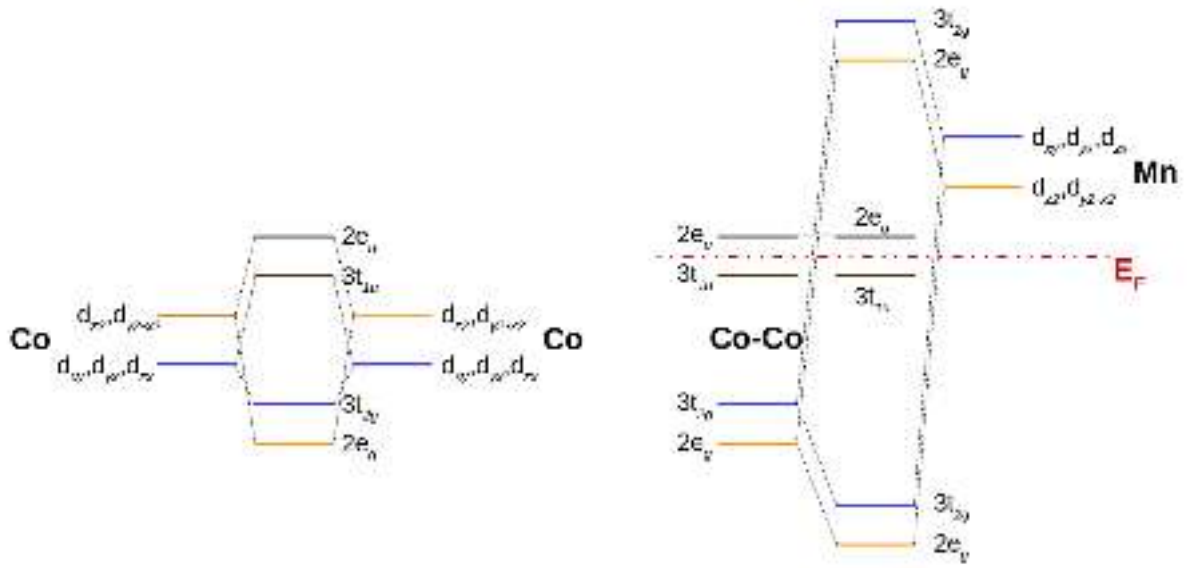


FIGURE 1.4 – Hybridation entre orbitales d des atomes de Co (à gauche), et entre orbitales d des atomes de Co et orbitales d des atomes de Mn (à droite).

L'hybridation entre atomes de Co (mutuellement seconds voisins) est primordiale pour appréhender la structure électronique autour de la bande interdite. Elle est plus importante que l'hybridation entre un atome de Co et ses premiers voisins Mn. Nous allons donc, dans un premier temps, nous concentrer sur les orbitales d des atomes de Co, en considérant que le champ cristallin qui doit être pris en compte de façon prioritaire est le champ octaédrique de leurs seconds voisins Co, plutôt que le champ cristallin imposé par les premiers voisins Mn et Si. Ce champ cristallin octaédrique est responsable d'une levée de dégénérescence des orbitales d , les divisant en deux groupes dessinés sur la Fig 1.4. Dans ce champ cristallin, les orbitales dégénérées e_g (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) sont plus hautes en énergie que les orbitales dégénérées t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} et d_{zx}). Les orbitales de même représentation des deux atomes de Co vont ensuite s'hybrider : Les 4 e_g vont donc, comme représenté sur la Fig 1.4, donner 2 orbitales liantes dégénérées notées e_g et 2 orbitales anti-liantes dégénérées notées e_u . De même, les orbitales t_{2g} vont s'hybrider pour donner des orbitales liantes notées t_{2g} et des orbitales anti-liantes notées t_{1u} .

Les orbitales issues de l'hybridation des atomes de Co vont, dans un second temps, s'hybrider avec les orbitales d de même représentation du Mn (voir Fig 1.4). Pour l'atome de Mn, qui est au centre d'une maille cubique d'atomes de Co (voir Fig 1.1.b), la dégénérescence des orbitales d va être levée, mais cette fois ce sont les orbitales e_g qui vont être stabilisées. Les 3 orbitales t_{2g} des Co vont, avec les orbitales t_{2g} des atomes de Mn, donner 6 orbitales : 3 liantes et 3 anti-liantes. Les orbitales e_g des Co et des Mn vont, de la même façon, s'hybrider pour donner 4 nouvelles orbitales. Finalement, les 5 orbitales restantes des Co ($3 \times t_{1u}$ et $2 \times e_u$), ne pouvant s'hybrider avec aucune orbitale du Mn (aucune orbitale du Mn ne se transforme par rapport à la représentation u), vont créer 5 orbitales non liantes et le niveau de Fermi va se situer dans le gap

entre les états t_{1u} et e_u . Nous avons donc 8 états d de spin minoritaire occupés ($2 \times e_g$, $3 \times t_{2g}$ et $3 \times t_{1u}$), plus 4 états sp ($1 \times s$ et $3 \times p$), ce qui donne au total 12 états de spin minoritaire occupés par formule unité (voir Fig 1.4). Nous considérons ici que le moment magnétique de spin par formule unité des alliages full-Heusler obéit à une loi de Slater-Pauling [20, 21, 22]. Dans ce cadre, le nombre d'électrons de spin minoritaire est fixe et chaque électron de valence ajouté ou retiré va être comptabilisé dans le nombre d'électrons de spin majoritaire, à cause de la demi-métallicité. Vu que le moment magnétique de spin par formule unité M_t (en μ_B) est proportionnel au nombre d'électrons non compensés par des électrons de direction de spin opposée, dès que le nombre d'électrons de spin majoritaire par formule unité diffère de 12 (car le nombre d'électrons de spin minoritaire est fixé à 12), c'est à dire quand le nombre d'électrons de valence par formule unité N_t diffère de 24, le moment magnétique de spin est non-nul. Nous aboutissons donc à la "célèbre" règle suivante : $M_t = (24 - N_t) \mu_B$ par formule unité. Suivant cette règle, nous pouvons aussi prédire que le moment magnétique de spin maximal d'un full-Heusler est de $7 \mu_B$ par f.u., c'est en effet le cas limite où toutes les orbitales d des électrons de spin majoritaire sont occupées et non compensées par des électrons de spin minoritaire.

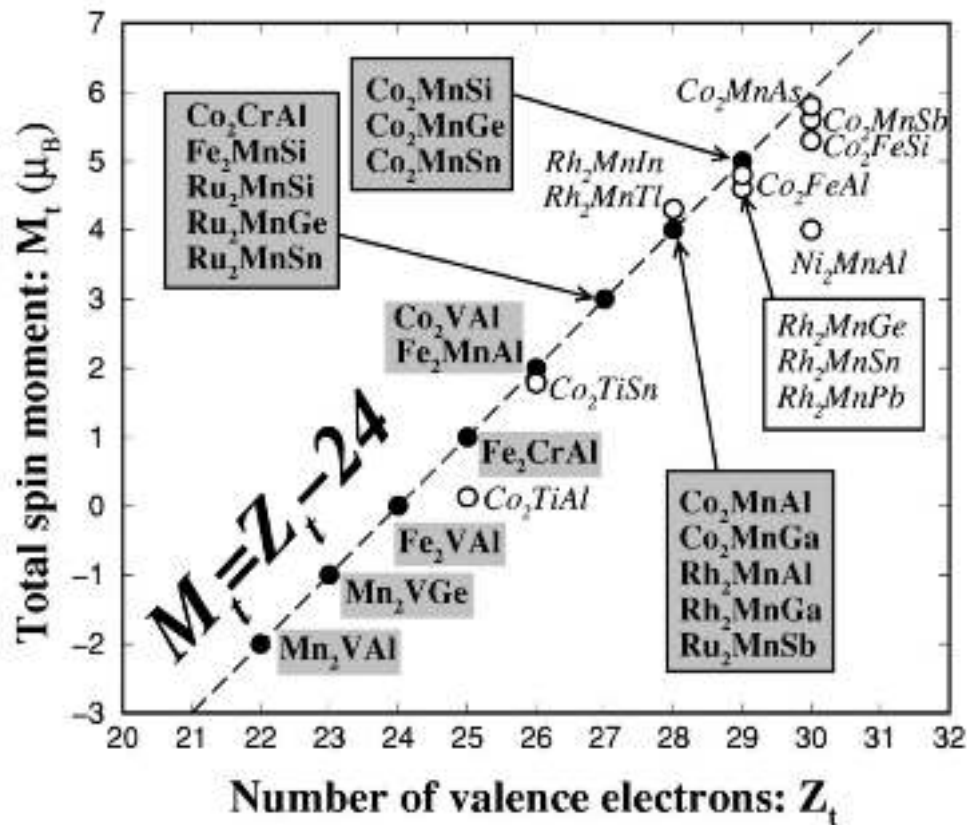


FIGURE 1.5 – Illustration du comportement de type Slater-Pauling pour les alliages full-Heusler : moment magnétique de spin par formule unité calculé *ab initio* en fonction du nombre d'électrons de valence (image issue de la Ref [19]).

En extension de l'explication faite en amont pour les composés de type Co_2MnZ , Galanakis *et. al* ont tracé le moment magnétique de spin par formule unité de nombreux alliages d'Heusler en fonction du nombre d'électrons de valence, ainsi que la loi $M_t = (24 - N_t) \mu_B$ par f.u. sur la Fig 1.5. Ces résultats numériques sont globalement en bon accord avec la loi empirique de Slater-Pauling, les déviations plus ou moins importantes à cette loi étant rationalisées dans la Ref [23]. Nous pouvons cependant noter que le cas limite de la loi prédisant un moment magnétique de spin par formule unité de $7 \mu_B$ n'est atteint par aucun composé. En regardant de plus près la courbe,

on peut même s'apercevoir que les alliages d'Heusler supposés avoir un moment magnétique de $6 \mu_B$ par formule unité ont en réalité un moment magnétique de spin inférieur. Cela est dû à l'hybridation des états d avec les état sp des atomes X et Y. Cette hybridation tend à rendre certaines orbitales d inaccessibles, en les éloignant du niveau de Fermi et en réduisant donc le nombre possible d'électrons non-compensés.

c) Etudes expérimentales sur les alliages massifs à base de cobalt

Diverses investigations expérimentales ont été effectuées sur des échantillons massifs de ce type d'alliages d'Heusler : diffraction de neutrons, spectroscopie photoélectronique et magnéto-optique, mesures de transport, magnétométrie, dichroïsme magnétique circulaire de rayons X (XMCD). Brown *et al.* présentent les résultats de leurs investigations par diffraction de neutrons polarisés et trouvent une bonne corrélation entre moments magnétiques mesurés et calculés par la théorie de la fonctionnelle de la densité pour les atomes de Co dans les alliages de type Co_2MnZ . Cependant, ils mesurent une densité d'états au niveau de Fermi non nulle pour les atomes de Mn, ce qui détruit la demi-métallicité des composés. Les expériences réalisées sur d'autres composés (Co_2TiSn , Co_2FeGa) donnent des résultats expérimentaux moins proches des résultats numériques [24]. D'après des expériences de XMCD, Miyamoto *et al.* suggèrent de reprendre les calculs *ab initio* en considérant le couplage spin-orbite afin d'en voir l'effet sur la demi-métallicité [25]. Ces considérations ont été prises en compte dans cette thèse : tous les calculs effectués dans la partie II consacrée à l'impact du désordre chimique sur les propriétés électroniques et magnétiques d'alliages d'Heusler massifs, sont effectués de manière totalement relativiste.

1.1.3 Propriétés magnétiques des couches minces

Les couches minces d'alliages d'Heusler décrites dans la littérature ont été principalement déposées par épitaxie par jets moléculaires (*molecular beam epitaxy* : MBE), pulvérisation cathodique (sputtering) ou encore par déposition par laser pulsé (*pulsed laser deposition* : PLD) sur les substrats GaAs ($a_0 = 5.65 \text{ \AA}$) et MgO ($a_0 = 4.21 \text{ \AA}$). Dans ce second cas, le cristal de l'alliage full-Heusler croît avec une rotation de sa maille conventionnelle de 45° par rapport à celle du substrat de MgO. Les meilleures conditions de croissance sont abondamment discutées dans la littérature [26, 27, 28, 29, 30, 31]. Des investigations ont montré que la phase cristalline (A2, D0₃, B2 ou L2₁) d'un film d'Heusler dépendait fortement du substrat et des conditions de recuit [32, 33].

a) Propriétés magnétiques statiques

Une étude sur des couches minces de Co_2MnSi déposées sur GaAs a montré que la polarisation en spin au niveau de Fermi et le moment magnétique d'une couche d'alliage d'Heusler dépendent fortement de son épaisseur [30]. Les auteurs attribuent les décevantes mesures qu'ils ont effectuées (polarisation en spin au niveau de Fermi de seulement 12%, faible moment magnétique) au désordre chimique dans le film mince plutôt qu'aux effets d'interface. Plus généralement, de nombreuses mesures de la polarisation en spin au niveau de Fermi ont été effectuées sur l'alliage d'Heusler Co_2MnSi et les résultats sont le plus souvent autour de 50-60% [13, 34, 35, 36, 37]. Ces faibles polarisations, en comparaison des résultats numériques (100% si demi-métallique), sont souvent justifiées par la présence de désordre dans les couches minces. Une valeur de la polarisation en spin au niveau de Fermi de 93%, toujours à température ambiante, a été récemment publiée par Jourdan *et al.* [38].

Théoriquement, des publications ont montré que la polarisation en spin au niveau de Fermi

d'une couche d'alliage d'Heusler (en particulier Co_2MnSi) dépendait de la terminaison de la couche et que, dans des conditions convenables, la terminaison MnSi pouvait préserver la demi-métallicité grâce aux forts couplages surface-subsurface des atomes de Mn [39, 40, 41, 42]. Une étude de l'interface entre Co_2MnSi et des semi-conducteurs (InP, GaAs), a prouvé que les propriétés magnétiques de l'alliage d'Heusler à l'interface ne sont pas significativement changées [43].

b) Propriétés magnétiques dynamiques

La quête d'un matériau avec un coefficient d'amortissement de Gilbert α (caractéristique de la dissipation de la précession de l'aimantation, voir annexe A) extrêmement faible s'est intensifiée ces dernières années. En effet, une technique prometteuse pour ajuster la configuration magnétique d'un dispositif pour l'électronique de spin est le retournement de la direction de l'aimantation d'une de ses électrodes magnétiques, par l'application d'un courant polarisé en spin (en exploitant le couple de transfert de spin, ou *spin-transfer torque*). La réussite d'une telle opération est directement liée à la faible valeur du coefficient d'amortissement et permettrait de réduire les coûts énergétiques et la taille de dispositifs de spintronique qui utilisent actuellement un champ magnétique pour renverser l'aimantation. Un matériau avec un faible coefficient d'amortissement de Gilbert serait aussi fort intéressant pour des applications dans des dispositifs hyperfréquences, par exemple. Des modèles théoriques [44] reliant la demi-métallicité au coefficient d'amortissement de Gilbert prédisent qu'une faible polarisation en spin au niveau de Fermi est synonyme d'un faible amortissement magnétique. C'est donc naturellement que des investigations ont porté sur les propriétés magnétiques dynamiques des alliages d'Heusler demi-métalliques.

Théoriquement, de nombreuses études ont mis en avant des coefficients d'amortissement de Gilbert extrêmement faibles (inférieurs à 10^{-3}) pour des alliages d'Heusler demi-métalliques massifs (Co_2MnSi [7], Co_2MnAl [45], Co_2MnGe [7]) en phase ordonnée et à faible température. L'alliage le plus prometteur étant le full-Heusler Co_2MnSi , pour lequel des études numériques prédisent des valeurs de α comprises entre 6×10^{-5} [7] et 1×10^{-4} [45, 46, 47]. Pour comparaison, l'actuel matériau possédant le coefficient d'amortissement le plus faible est le grenat de fer et d'yttrium ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), avec une valeur de α récemment mesurée autour de 10^{-5} [48].

Cependant, expérimentalement, les mesures du coefficient d'amortissement de Gilbert (réalisées majoritairement par résonnance ferromagnétique) sont généralement bien supérieures aux faibles valeurs attendues. Pour Co_2MnSi , les valeurs mesurées sont pour la plupart autour de 4×10^{-3} [49, 50, 51, 52, 53], même si de récents résultats donnent une valeur de $\alpha < 1 \times 10^{-4}$ [54, 55, 56]. Des expériences sur d'autres films d'alliages Heusler ont été effectuées et les valeurs suivantes de l'amortissement ont été trouvées : 1×10^{-3} , 3×10^{-3} , 9×10^{-3} , 2×10^{-2} , respectivement pour Co_2FeAl [57, 58], $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}$ [59], Co_2MnAl et Co_2FeSi [60].

Ces différences entre valeurs mesurées et valeurs calculées pour le coefficient d'amortissement (et pour la polarisation en spin au niveau de Fermi) sont souvent expliquées par la présence de désordre chimique (ou plus généralement de défauts structuraux) dans les échantillons, là où les valeurs numériques sont calculées pour des cristaux structurellement parfaits.

1.1.4 Effets des défauts structuraux sur les propriétés magnétiques

Dans cette sous-section, nous effectuons un bref récapitulatif des études traitant de l'effet des défauts sur les propriétés magnétiques statiques et dynamiques des alliages d'Heusler. Ces études sont majoritairement théoriques.

a) Effets du désordre chimique

En 2002, des expériences ont permis de détecter la présence récurrente de désordre chimique sur des échantillons de Co_2MnSi [13, 14], corroborant l'idée que le désordre pourrait être responsable des différences entre propriétés magnétiques mesurées et propriétés magnétiques calculées. Les défauts de ces échantillons sont principalement des permutations entre atomes de Co et de Mn, menant à une phase partiellement désordonnée de type D0_3 .

Miura *et al.* montrent en 2004, grâce à des calculs *ab initio*, que le désordre entre atomes de Co et atomes de Cr (type D0_3) dans l'Heusler Co_2CrAl conduit à une réduction de la polarisation en spin au niveau de Fermi, alors qu'un désordre entre atomes de Cr et d'Al (type B2) ne produit pas de variations notables de la polarisation [61].

En 2004, Picozzi *et al.* [62] étudient, avec des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité, l'impact de défauts structuraux ponctuels sur les alliages d'Heusler Co_2MnSi et Co_2MnGe . Ils en arrivent à la conclusion que les défauts responsables des plus grandes modifications de la structure électronique et en particulier de l'apparition d'états électroniques dans la bande interdite des électrons de spin minoritaire, sont les défauts modifiant chimiquement la première sphère de coordination des atomes de Co, soit les anti-sites de Co (un atome de cobalt est rajouté hors stœchiométrie à la place d'un atome de Mn) ou les permutations entre Co et Mn (désordre de type D0_3). L'anti-site de Co étudié produit un pic de densité d'états croisant le niveau Fermi dans la bande interdite des électrons de spin minoritaire, détruisant le caractère demi-métallique de l'alliage. L'impact des anti-sites de Mn (un atome Mn est rajouté hors stœchiométrie à la place d'un Co) sur la densité d'états et les moments magnétiques est par contre presque inexistant et les permutations Mn/Si (ou Mn/Ge) n'ont presque aucun effet sur la structure électronique, puisque les premiers voisins des atomes permutés restent les mêmes. L'énergie de formation de ces défauts a aussi été calculée. Par ordre croissant de difficulté de formation, les défauts sont classés ainsi : anti-site de Mn, anti-site de Co, échange Co/Mn, échange Mn/Si. Ces résultats, mis en corrélation avec la détection de permutations Co/Mn dans les échantillons, supportent l'idée que le déplacement des atomes de Co est responsable des faibles polarisations en spin au niveau de Fermi mesurées expérimentalement.

Une étude théorique effectuée en 2015 [45] présente les effets du désordre sur la densité d'états et sur l'amortissement de Gilbert des alliages Co_2MnSi , Co_2MnAl et Co_2FeSi , pour les phases totalement ordonnées L2_1 ou désordonnées B2 et A2. Pour la phase B2, la bande interdite des électrons de spin minoritaire est conservée, mais tous les alliages perdent leur caractère demi-métallique. Pour les alliages Co_2MnAl et Co_2MnSi , la densité d'états des électrons de spin minoritaire ne chevauche que légèrement le niveau de Fermi, produisant une légère baisse de la polarisation en spin au niveau de Fermi. Pour la phase A2, la bande interdite des électrons de spin minoritaire de chacun des alliages est totalement détruite. Dans chaque cas, le désordre entraînant une réduction de la polarisation en spin au niveau de Fermi est accompagné d'une augmentation du coefficient d'amortissement de Gilbert. Pour Co_2MnSi par exemple, α prend les valeurs suivantes : 1.1×10^{-4} , 2.0×10^{-4} , 3.5×10^{-3} , respectivement pour les phases L2_1 , B2 et A2. Cependant, la phase D0_3 , expérimentalement détectée et régulièrement utilisée pour justifier les faibles valeurs des mesures de polarisation en spin des échantillons, n'est pas étudiée dans cette référence.

b) Effets liés à des changements de stœchiométrie et à des lacunes atomiques

Outre certains résultats présentés dans l'étude de Picozzi *et al.* [62], qui étudie les défauts ponctuels liés à des structures localement non-stœchiométriques, de nombreuses études (expérimentales ou théoriques) se sont concentrées sur les propriétés d'alliages d'Heusler hors-stœchiométrie.

La magnétorésistance tunnel de plusieurs jonctions tunnel magnétiques (voir sec 1.1.5.b) à base d'alliages d'Heusler non-stœchiométriques de type $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}$ ou $\text{Co}_2\text{Mn}_\beta\text{Ge}$ a été mesurée par une équipe japonaise en 2010 [63]. Ces derniers arrivent à la conclusion que les plus grands rapports de magnétorésistance tunnel sont obtenus pour des échantillons riches en Mn. Cet excès de manganèse permettrait de réduire le nombre d'anti-sites de Co qui, comme nous l'avons vu précédemment, sont responsables de l'apparition d'états dans la bande interdite des électrons de spin minoritaire. En 2014, dans la continuité de ce travail, une étude combinant expériences de photoémission et calculs *ab initio* a considéré les effets induits par un changement de stœchiométrie sur la structure électronique de l'alliage de Co_2MnSi [64]. Pour cela, trois types d'échantillons ont été considérés : des échantillons stœchiométriques, des échantillons appauvris en Mn ($\text{Co}_{2.10}\text{Mn}_{0.84}\text{Si}_{1.05}$) et des échantillons riches en Mn ($\text{Co}_{1.74}\text{Mn}_{1.39}\text{Si}_{0.87}$). Théoriquement et expérimentalement, la structure électronique des échantillons pauvres en Mn est la plus affectée par les variations de la stœchiométrie. Dans ces structures, le manque de Mn favorise la création d'anti-sites de Co qui, comme démontré par Picozzi *et al.* [62], conduit à la création d'états dans la bande interdite des électrons de spin minoritaire, ainsi qu'à la réduction du moment magnétique total. Les échantillons riches en Mn restent demi-métalliques, malgré la création d'anti-sites de Mn (ces résultats sont en accord avec ceux de Picozzi *et al.*). Cela est justifié intuitivement par les auteurs par le fait que les alliages de Co_2MnSi et Mn_2CoSi sont tous deux demi-métalliques : un cas intermédiaire, tel que l'alliage Co_2MnSi enrichi en Mn, doit donc aussi être demi-métallique. La création d'anti-sites de Mn conduit à une augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire, la DOS au niveau de Fermi restant nulle pour les électrons de spin minoritaire. Ceci a pour conséquence un maximum de magnétorésistance tunnel pour un échantillon de $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.29}\text{Si}$ plutôt que pour un échantillon de Co_2MnSi stœchiométrique. Des résultats similaires sont obtenus pour d'autres films de $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Si}_\beta$ [65, 66] et pour des films minces de $\text{Co}_2\text{Mn}_\alpha\text{Ge}_{0.38}$ [67].

En 2016, Moges *et al.* proposent de légèrement doper en Fe des alliages de Co_2MnSi riches en Mn, pour défavoriser davantage la présence d'anti-sites de Co. Les auteurs démontrent que la composition critique en Mn (composition pour laquelle la TMR de jonctions tunnel utilisant cet alliage passe par un maximum) d'un alliage Co_2MnSi enrichi en Mn est inférieure à la composition critique en (Mn+Fe) d'un alliage de Co_2MnFeSi enrichi en (Mn+Fe). Avec ce procédé, les auteurs obtiennent une valeur record du rapport de magnétorésistance avec des alliages d'Heusler : 429% à température ambiante [68].

En 2007, l'effet théorique de la présence de 2.5% puis de 10% de lacunes, calculé indépendamment pour chaque site atomique, sur les propriétés magnétiques statiques des alliages d'Heusler demi-métalliques Co_2CrAl , Co_2CrSi , Co_2MnAl et Co_2MnSi a été étudié [69]. Dans la plupart des cas et quel que soit le site atomique considéré, l'effet de 2.5% de lacunes sur la bande interdite des électrons de spin minoritaire et sur les moments magnétiques est pratiquement négligeable. Avec un taux de 10% de lacunes par contre, une forte réduction de la bande interdite des électrons de spin minoritaire est observée s'il s'agit de lacunes de Co. L'effet de 10% de lacunes provoque aussi une réduction du moment magnétique de spin par formule unité, quel que soit le site atomique accueillant ces lacunes.

1.1.5 Applications

Après une brève introduction des principaux dispositifs de la spintronique nous présentons, dans cette partie, une liste d'études consacrées à l'utilisation d'alliage full-Heusler comme électrodes magnétiques dans ces dispositifs.

a) Vannes de spin

• Généralités sur la magnétorésistance géante et les vannes de spin

La magnétorésistance géante (GMR : Giant MagnetoResistance) est un effet physique dont la découverte en, 1988 [70, 71], a été récompensée par un prix Nobel attribué en 2007. Cet effet relie la résistance d'un méta-matériau à l'orientation relative des aimantations des couches minces magnétiques le composant. Historiquement, le premier système où un tel effet fut observé est la superposition de couches minces Fe/Cr/Fe. Dans ce système (appelé vanne de spin) constitué de deux électrodes ferromagnétiques séparées par une couche conductrice d'aimantation nulle, l'effet GMR est caractérisé par la modification de la résistance de la tri-couche lorsqu'on change sa configuration magnétique : la résistance au passage des électrons d'une couche magnétique à une autre magnétique est plus faible lorsque les aimantations des électrodes sont parallèles que lorsqu'elles sont antiparallèles. Le phénomène est illustré sur la Fig 1.6.

Formellement, la valeur de la GMR est définie par l'équation suivante :

$$GMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (1.2)$$

où R_{AP} est la résistance de la configuration antiparallèle et R_P la résistance de la configuration parallèle. Physiquement, une explication prédictive de ce phénomène avait été avancée par Mott en 1936 : pour une tension proche de 0 V, la conduction des électrons dépend de la densité d'états au niveau de Fermi. Or, dans un système magnétique, la densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire est différente de celle des électrons de spin minoritaire, à cause de l'interaction d'échange qui décale les bandes des deux types d'électrons. Il en résulte que la conduction dans la tri-couche diffère suivant que l'électron est de spin majoritaire ou minoritaire, laissant ainsi la possibilité de créer un dispositif exhibant une GMR finie. Cette explication n'est valable que dans le cas où le processus de diffusion des électrons est conservatif en spin (conduction électronique par deux canaux de spin distincts et non communicants), ce qui est généralement vrai lorsqu'on est à une température inférieure à la température de Curie du matériau.

Si les champs coercitifs (valeur du champ magnétique qu'il faut appliquer pour annuler l'aimantation d'un matériau ferromagnétique dont l'aimantation est initialement à saturation) des deux couches ferromagnétiques sont suffisamment différents, il est possible de retourner l'aimantation d'une seule des deux électrodes et ainsi de passer réciproquement de la configuration parallèle à la configuration antiparallèle, par l'application d'un champ magnétique dont la valeur est comprise entre celles des champs coercitifs des deux électrodes magnétiques. Si ce n'est pas le cas, il est possible de "durcir" magnétiquement une des couches, en juxtaposant à cette dernière une couche antiferromagnétique. Le couplage d'échange entre ces deux couches va ainsi décaler le cycle d'hystérésis tout en augmentant le champs coercitif global de cette nouvelle électrode, constituée d'une couche antiferromagnétique associée à une couche ferromagnétique. La couche dure d'une vanne de spin est alors celle avec le plus grand champ coercitif, *i.e.* la couche dont l'aimantation ne se retourne pas lors du changement de la configuration magnétique de l'autre électrode.

Lorsque l'espaceur non-magnétique est assez fin (typiquement inférieur à 3 nm), un couplage imposant l'orientation spontanée des aimantations des électrodes va apparaître. Ce couplage RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) va imposer selon le nombre de plans atomiques de la couche non-magnétique et de manière oscillante, une configuration naturellement parallèle ou antiparallèle. Lorsque l'espaceur devient trop épais, les électrodes ne sont plus couplées magnétiquement.

Des dispositifs à base de vannes de spin sont actuellement utilisés dans des têtes de lecture

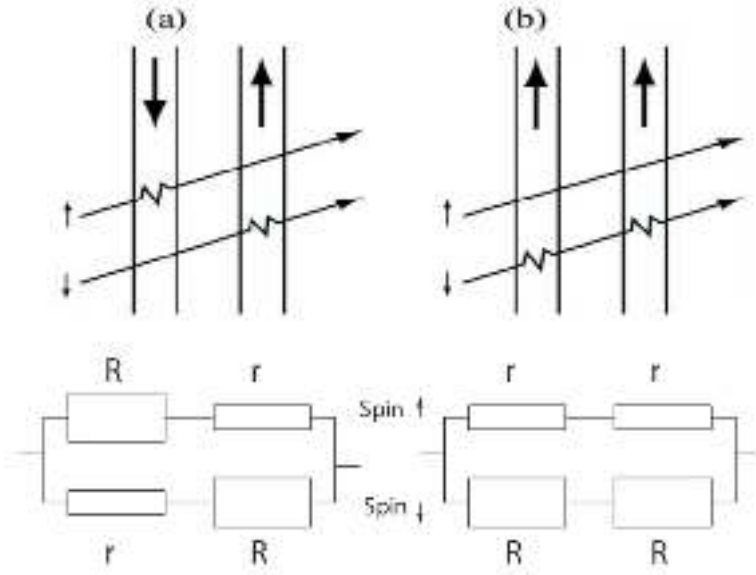


FIGURE 1.6 – Modèle permettant de décrire la conduction des électrons dans une vanne de spin composée de deux couches ferromagnétiques séparées par un conducteur non-magnétique (ou d'aimantation nulle), dans les configurations : (a) antiparallèle et (b) parallèle. Sur ce schéma nous considérons les canaux de conduction des deux spins indépendants. Une analogie avec un circuit électrique est présentée, avec $r < R$. Schéma issu de la référence [72].

de disques durs. Une autre application majeure de ce genre de dispositifs est la MRAM (Magnetic Random Access Memory), qui permet de stocker une information binaire avec une faible consommation électrique, de manière non volatile et sans usure du dispositif.

- **Vannes de spin à base d'alliages full-Heulser :**

Avec leurs grandes températures de Curie et leur polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi, les alliages d'Heusler sont de parfaits candidats pour le rôle d'électrodes magnétiques dans des vannes de spin. Voici une liste récapitulant les divers résultats obtenus concernant ces dispositifs et ayant au minimum un alliage d'Heusler en guise d'électrode ferromagnétique.

Vannes de spin à base de Co_2MnGe : Les deux vannes de spin suivante : $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Mn}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ et $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{V}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ ont été réalisées. Une GMR de 1% à température ambiante a été mesurée dans ces deux cas [73]. Le couplage magnétique entre couches de Co_2MnGe a été étudié dans les multicouches $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Au}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ [74, 75, 76], $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ [74] et $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{V}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ [77, 76].

Vannes de spin à base de Co_2MnSi : Des mesures de GMR ont donné des valeurs variant de 2.4% à 5.2% à température ambiante pour des vannes de spin $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ [78, 79, 80]. Une valeur de 28.8% a été obtenue pour la vanne de spin $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Ag}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ à température ambiante [79].

Vannes de spin à base d'autres alliages full-Heusler de type Co_2YZ : Les deux vannes de spin $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Ag}/\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ et $\text{Co}_2\text{MnAl}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnAl}$ ont été fabriquées par Hono *et al.* Des mesures de GMR ont été effectuées pour la première de ces vannes de spin et ont donné des valeurs de 6.9% à température ambiante et de 14% à 6 K [81]. Une étude du couplage magnétique entre les couches magnétiques a été effectuée sur la seconde de ces vannes de spin et les résultats sont détaillés dans la référence [82]. Une multicouche $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{Cr}$ a été étudiée de manière *ab initio* et expérimentalement dans la référence [83]. Cet article a mis en évidence certaines insuffisances des traitements numériques visant à décrire ces systèmes, comme

la mauvaise prise en compte des corrélations électroniques par la fonctionnelle LDA. En 2011, Sato *et al.* ont mesuré une GMR record de 74.8% à température ambiante pour la vanne de spin $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}/\text{Ag}/\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}$ [84]. Grâce à cette valeur record de GMR, les vannes de spin à base d'Heusler étaient à l'époque considérées comme les seules candidates pouvant être intégrées dans des têtes de lecture permettant de réaliser des disques durs avec une capacité de stockage de 2 Tb/in². Les disques durs ont aujourd'hui une capacité d'environ 1 Tb/in².

Vannes de spin "tout-Heusler" : Des vannes de spin "tout-Heusler", ont été étudiées numériquement et expérimentalement. La première mesure sur ces systèmes remonte à 2005, où un rapport GMR de 0.5% est obtenu pour la vanne de spin $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Rh}_2\text{CuSn}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ [85]. La même équipe obtient une valeur de GMR de 6.7% en 2009 [86] sur le même système. Numériquement, les vannes de spin : $\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Al},\text{Si})/\text{Cu}_2\text{CrAl}$ [87, 88], $\text{NiMnSb}/\text{XYSb}$ et $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{X}_2\text{YSi}$ (avec X, Y=Ni, Cu) [89] ont été étudiées et sont en grande majorité considérées comme extrêmement prometteuses. Ces hétérostructures présentent en effet de faibles désaccords paramétriques entre espaceur et électrode et de grandes polarisations de spin au niveau de Fermi à l'interface ($\approx 80\%$). En 2016, la vanne de spin $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{Fe}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$, où les alliages sont empilés selon les axes $\langle 111 \rangle$, est étudié numériquement et l'interface est prédite demi-métallique [90]. Cependant, aucune étude expérimentale sur ces vannes de spin prometteuses n'est pour l'instant disponible dans la littérature. Une étude bibliographique exhaustive des travaux effectués sur ces systèmes est présente dans le chapitre 5, consacré aux de vannes de spin "tout-Heusler".

Têtes de lectures à base d'alliage full-Heusler : En 2008, les performances techniques de têtes de lecture à base d'alliages d'Heusler ont été discutées dans les référence [91, 92]. Ces têtes de lecture étaient estimées compatibles avec une lecture sur une surface possédant une densité de $\approx 400\text{Gb/in}^2$, là où les autres têtes étudiées expérimentalement à l'époque (à base de TMR) ne pouvaient lire que des surface de densité $\approx 300\text{Gb/in}^2$.

La magnétorésistance géante des vannes de spin constituées d'électrodes à base d'alliages d'Heusler n'a cessé d'augmenter ces dernières années. A ce rythme, les membres les plus optimistes de la communauté espèrent que le critère clé d'une GMR supérieure à 100% à température ambiante sera franchi d'ici 2018 [93]. Franchir un tel cap mènerait à une intégration très prochaine des vannes de spin à base d'alliages d'Heusler dans des dispositifs technologiques, comme des têtes de lectures de disques durs, plus performantes qu'elles ne le sont actuellement.

Une perspective extrêmement intéressante serait la création d'une vanne de spin durcie (Antiferromagnétique/Ferromagnétique/Non-Magnétique/Ferromagnétique) entièrement à base d'alliages full-Heusler. Cela pourrait en effet considérablement minimiser le désaccord paramétrique entre les couches et le désordre à l'interface, tout en permettant un contrôle optimal de la croissance. C'est dans ce contexte que le premier Heusler antiferromagnétique à basse température (Mn_2PtGa) a été découvert [94], laissant espérer la création prochaine de ce genre de dispositifs.

b) Jonctions tunnel magnétiques

• Généralités sur la magnétorésistance tunnel et les jonctions tunnel magnétiques :

Une jonction magnétique tunnel (MTJ : Magnetic Tunnel Junction) est constituée de deux électrodes ferromagnétiques séparées, cette fois, par un isolant. Comme pour une vanne de spin, lorsque les électrodes sont en configuration parallèle, la résistance du dispositif est plus faible que lorsque les électrodes sont en configuration antiparallèle. Cependant, la physique sous-jacente du dispositif est ici singulièrement différente. Les électrons franchissant la barrière isolante par effet tunnel, on parlera de magnétorésistance tunnel (Tunneling Magnetoresistance : TMR). Dans ces systèmes, la conduction électronique est purement quantique et dépend de la différence entre les densités d'états électroniques disponibles au voisinage du niveau de Fermi (pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire) pour les deux électrodes magnétiques. Nous présentons ici un modèle simple visant à décrire ce phénomène physique.

Ce modèle, proposé par Jullière [95], repose sur l'approximation que les électrons de spin majoritaire et minoritaire empruntent des canaux bien distincts lors de la conduction tunnel à travers l'isolant. Une conduction avec retournement de spin est donc ignorée, ce qui n'est valable que si les conséquences du couplage spin-orbite sont faibles, ou si le temps caractéristique de diffusion entre états de spin majoritaire et minoritaire est fortement supérieur à celui qui caractérise la diffusion entre états de même spin. Ce modèle aboutit, pour des électrodes faiblement polarisées, à l'équation 1.3. Cette dernière décrit la conductance G d'un canal de conduction de la jonction tunnel (spin majoritaire ou minoritaire), en fonction du produit des densités d'états au niveau de Fermi des électrodes 1, $n_1(E_F)$ et 2, $n_2(E_F)$ et du coefficient $T(E_F)$ décrivant la transmission de la barrière pour les électrons au niveau de Fermi .

$$G \propto |T(E_F)|^2 n_1(E_F) n_2(E_F) \quad (1.3)$$

Partant de cette équation, nous pouvons aboutir à l'intensité du courant électrique pour les deux configurations (parallèle I_P et antiparallèle I_{AP}) de la jonction tunnel :

$$I_P \propto n_1^\uparrow(E_F) n_2^\uparrow(E_F) + n_1^\downarrow(E_F) n_2^\downarrow(E_F) \quad (1.4)$$

$$I_{AP} \propto n_1^\uparrow(E_F) n_2^\downarrow(E_F) + n_1^\downarrow(E_F) n_2^\uparrow(E_F) \quad (1.5)$$

où $n_i^\uparrow(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire de l'électrode i , $n_j^\downarrow(E_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin minoritaire de l'électrode j . La TMR s'exprime, de manière analogue à la GMR, comme une fonction des résistances des configurations parallèle et antiparallèle :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (1.6)$$

Considérons à présent la polarisation de spin au niveau de Fermi des électrodes, définie pour une électrode de la façon suivante :

$$P(E_F) = \frac{n^\uparrow(E_F) - n^\downarrow(E_F)}{n^\uparrow(E_F) + n^\downarrow(E_F)} \quad (1.7)$$

Nous pouvons alors exprimer la TMR en fonction de la polarisation en spin au niveau de Fermi des deux électrodes $P_1(E_F)$ et $P_2(E_F)$ du système :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{I_P - I_{AP}}{I_{AP}} = \frac{2P_1(E_F)P_2(E_F)}{1 - P_1(E_F)P_2(E_F)} \quad (1.8)$$

Même si de nombreux aspects primordiaux sont oubliés dans ce modèle, comme l'épaisseur où la nature cristalline des couches composant la jonction tunnel, il nous permet de comprendre que la valeur de la TMR dépend de la polarisation en spin au niveau de Fermi des électrodes. Le maximum de la TMR, tendant vers l'infini, est atteint pour $P_1 = P_2 = 100\%$, ce qui explique, entre autres pourquoi la recherche de matériaux demi-métalliques est encore extrêmement active. Des modèles analytiques plus complexes comme le modèle de Slonczewski [96], ou des études numériques de jonctions tunnel magnétiques tenant compte de la structure cristalline permettent d'approfondir notre connaissance de ce type de dispositifs techniques. Nous pouvons faire remarquer qu'une grande polarisation en spin au niveau de Fermi des interfaces est particulièrement importante pour obtenir de grands rapports de TMR. L'électrode parfaite est donc non seulement demi-métallique, mais dispose aussi d'une interface demi-métallique avec l'espaceur isolant.

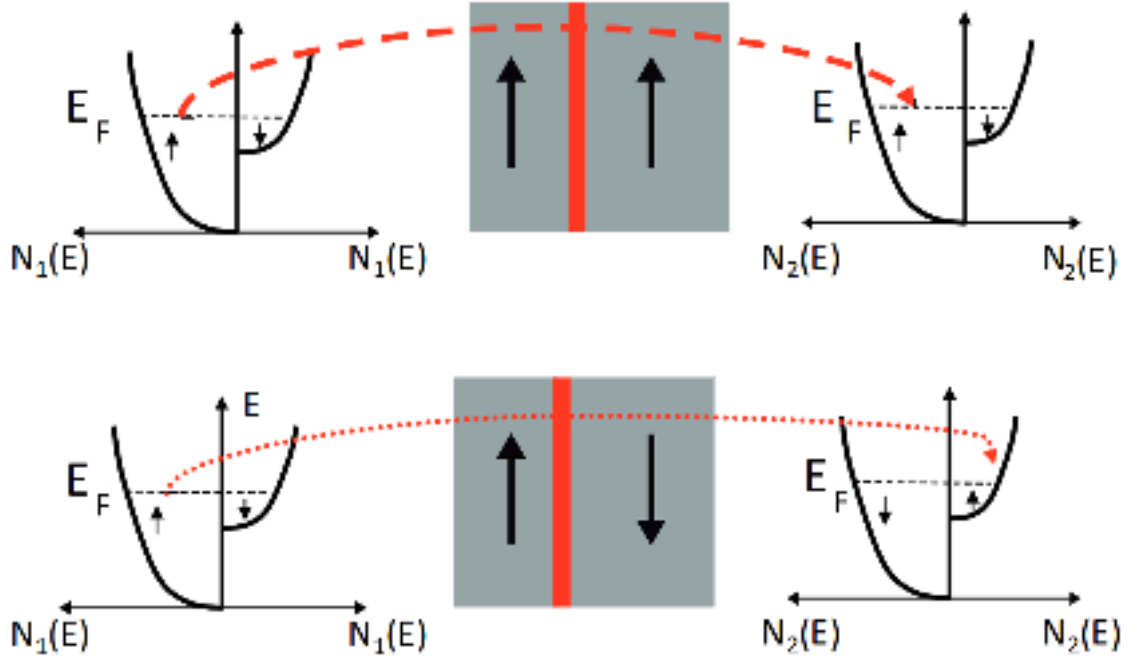


FIGURE 1.7 – Densité d'états des électrodes d'une MTJ, dans les configurations parallèle et antiparallèle. Image issue de la référence [72].

Le principe de fonctionnement d'une jonction tunnel magnétique est résumé sur la Fig. 1.7 : lorsque les aimantations des électrodes sont parallèles (figure du haut), la densité d'états au niveau de Fermi des électrons d'un des deux spins est grande pour les deux électrodes. Cela entraîne un fort courant tunnel pour les électrons de cette direction du spin, dont l'intensité est proportionnelle au produit des densités d'états des deux électrodes pour ce canal de spin (équation 1.3). Dans la configuration antiparallèle, les deux spins ont une faible densité d'états dans une des deux électrodes et une plus forte densité d'états au niveau de Fermi dans l'autre électrode. Dans ce cas, la conduction des électrons de spin majoritaire et minoritaire est limitée par les faibles densités d'états au niveau de Fermi d'une des deux électrodes. Le courant tunnel est globalement plus faible et donc la résistance plus grande.

Des dispositifs employant l'effet de magnétorésistance tunnel sont d'ores et déjà présents dans des têtes de lectures de disques durs où dans des MRAM.

• Jonctions tunnel magnétiques à base d'alliages full-Heulser :

Depuis les années 2000, de nombreuses études ont analysé les propriétés de magnétorésistance tunnel de jonctions tunnel magnétiques fabriquées avec au moins une électrode réalisée en alliage full-Heulser. Un succinct récapitulatif des résultats obtenus est présenté ci-dessous :

Jonctions tunnel magnétiques à base de $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$: Une jonction tunnel magnétique fabriquée à partir d'une électrode de $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ (en phase B2 ou A2), d'une barrière d' AlO_x et d'une électrode de $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ a donné un TMR de 17% à température ambiante (26.5% à 5 K) lorsque sa croissance est réalisée sur un substrat de SiO_2 [97, 98]. La TMR augmente à 52% lorsque la croissance a lieu à 473 K sur du MgO [99, 33]. La TMR est plus grande lorsqu'on n'emploie qu'une électrode de $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ avec une barrière de MgO : 42% et 74% de TMR, à température ambiante et à 55 K [100] respectivement. Une valeur extrêmement faible de la TMR (5% à 5K) a été mesurée pour la jonction $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{AlO}_x/\text{Co}_2\text{CrAl}$, où les électrodes sont en phase B2 et où le système a subi un recuit à 473 K. [33]

Jonctions tunnel magnétiques à base de Co_2MnSi : Une TMR de 159%, 86% et 70% a respectivement été mesurée à 2, 10 et 295 K pour une jonction tunnel magnétique $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{AlO}_x/\text{FeCo}$; l'alliage d'Heusler était en phase ordonnée L_{21} [101, 102, 103]. A basse température, une TMR de 570% a été mesurée avec une jonction constituée de deux électrodes de Co_2MnSi en phase L_{21} et une barrière d' AlO_x [34]. Pour des jonctions tunnel contenant seulement une électrode de Co_2MnSi et une barrière de MgO , une TMR de 90% à température ambiante a été mesurée [33]; la TMR augmente jusqu'à 217%, toujours à température ambiante (753% à 2 K), lorsque l'électrode d'alliage d'Heusler subit un recuit à 475°C [104]. Des jonctions contenant deux électrodes d'alliage d'Heusler et une barrière en MgO ont été réalisées et les mesures à température ambiante et à 2 K ont respectivement donné des TMR de 179% et 683% [105]. En 2015, une valeur du rapport de TMR de 1995% à 4.2K est atteinte pour une jonction tunnel fabriquée à partir de l'alliage d'Heusler non-stœchiométrique $\text{Co}_2\text{Mn}_{1.3}\text{Si}_{0.84}$ [66]. Comme expliqué en détails en section 1.1.4.b, l'excès de Mn limite l'apparition d'anti-sites de Co qui sont responsables d'une forte décroissance de la demi-métallicité.

Jonctions tunnel magnétiques à base de $\text{Co}_2(\text{Mn,Fe})\text{Si}$: En 2016, Moges *et al.* atteignent, en dopant légèrement en Fe un alliage d'Heusler non-stœchiométrique riche en Mn, une valeur record de TMR de 2610% à 4.2 K (429% à 290 K) [68]. Le dopage en Fe permet de limiter davantage l'apparition d'anti-sites de Co responsables de la destruction de la demi-métallicité, pour plus de détails voir sec 1.1.4.b.

Jonctions tunnel magnétiques à base de Co_2MnGe : La jonction tunnel magnétique $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{MgO}/\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ a été fabriquée et des valeurs de TMR de 14% et de 70% ont respectivement été mesurées à température ambiante et à 7 K [100]. Une étude en fonction de la température de recuit a été effectuée : le rapport de TMR augmente avec la température du recuit T_a : pour $T_a=475^\circ\text{C}$, la TMR est de 92% à température ambiante (244% à 4.2K) et pour $T_a=500^\circ\text{C}$ la TMR est de 160% à température ambiante (376% à 4.2K) [106].

Jonctions tunnel magnétiques à base de Co_2MnAl : Une TMR de 83% à 2 K a été mesurée pour une jonction tunnel constituée d'une barrière d' AlO_x et de deux électrodes de Co_2MnAl en phase B2 [103].

Jonctions tunnel magnétiques à base de Co_2FeSi : La jonction tunnel magnétique $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{AlO}_x/\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ a été déposée sur les deux substrats SiO_2 et MgO . Les résultats sont globalement meilleurs pour l'échantillon dont la croissance a eu lieu sur du MgO ; la valeur maximale de TMR obtenue est de 41% à température ambiante (60% à 5 K) [99, 33].

Jonctions tunnel magnétiques à base de Co_2FeAl : Des jonctions tunnel magnétiques ont été fabriquées à partir d'une électrode de Co_2FeAl et d'une barrière d' AlO_x , sur un substrat de SiO_2 et sur un substrat de MgO . Dans le premier cas, une TMR de 51% à température ambiante a été mesurée; dans le second cas, une TMR de 75% à 5K a été obtenue [33].

Jonctions tunnel magnétiques à base de $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$: Une TMR de 76% à température ambiante et de 106% à 5K a été mesurée pour la jonction tunnel $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{AlO}_x/\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ sur substrat de MgO , où l'alliage d'Heusler est en phase B2. La TMR est plus basse pour ce système lorsque l'alliage d'Heusler est en phase L_{21} [32]. La TMR augmente à 175% lorsque la barrière d' AlO_x est remplacée par du MgO . Enfin, lorsque les deux électrodes sont en $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$, la TMR dépend de l'épaisseur de la barrière et de la température du recuit. Des valeurs de 220% à température ambiante et de 390% à 5K ont été mesurées [33]. L'année suivante, la même équipe obtient de bien meilleurs résultats avec le même système, en atteignant des valeurs de TMR de 386% et 832% respectivement à température ambiante et à 9K [107].

Pour comparaison, la plus grande valeur de magnétorésistance tunnel de la littérature est de 604% à température ambiante pour une jonction tunnel magnétique de type $\text{Co-FeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ [108]. Cette valeur n'est pas si éloignée de celle de 429% mesurée par Moges *et al.* Au vu de l'augmentation des valeurs de TMR au cours des 20 dernières années, certains espèrent dépasser le seuil de 1000% avant 2024 [93] pour les jonctions tunnel magnétiques à base d'alliages d'Heusler.

Numériquement, la structure électronique des jonctions tunnel de type $\text{Co}_2\text{YZ}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{YZ}$ ($\text{YZ}=\text{MnSi}$, CrAl) a été étudiée. Il est mentionné dans l'article [109] que le niveau de Fermi croise

la bande Δ_1 ($\Delta_1 = s + p_z + d_{z^2}$) des électrons de spin majoritaire pour les électrodes ayant plus de 28 électrons de valence par formule unité. La conductance tunnel, les états électroniques de l'interface et la demi-métalllicité de ces systèmes ont été étudiées en fonction de la terminaison des couches. Il est montré que les jonctions se terminant par les atomes YZ sont plus stables que celles qui sont terminées par des atomes de Co. Les auteurs de cette étude montrent aussi que le composé Co_2CrCl reste demi-métallique à l'interface avec MgO, contrairement à l'alliage d'Heusler Co_2MnSi . Les auteurs proposent donc d'ajouter une fine couche de Co_2CrAl entre l'électrode de Co_2MnSi et MgO, pour conserver une grande polarisation en spin au niveau de Fermi à l'interface avec la barrière tunnel.

c) Injection de spin dans un semi-conducteur

• Le transistor de spin

Présenté théoriquement par Datta et Das en 1990 [110], le transistor de spin (ou spin field-effect transistor, Spin-FET) est une des applications les plus prometteuses de l'électronique de spin. Ce dernier permettrait, entre autres, une réduction de la taille et de la chaleur émise par un transistor tout en augmentant la vitesse de traitement et l'efficacité de ces dispositifs. Toujours en cours de réalisation expérimentale, ce transistor est actuellement moteur d'une grande activité de recherche dans notre communauté.

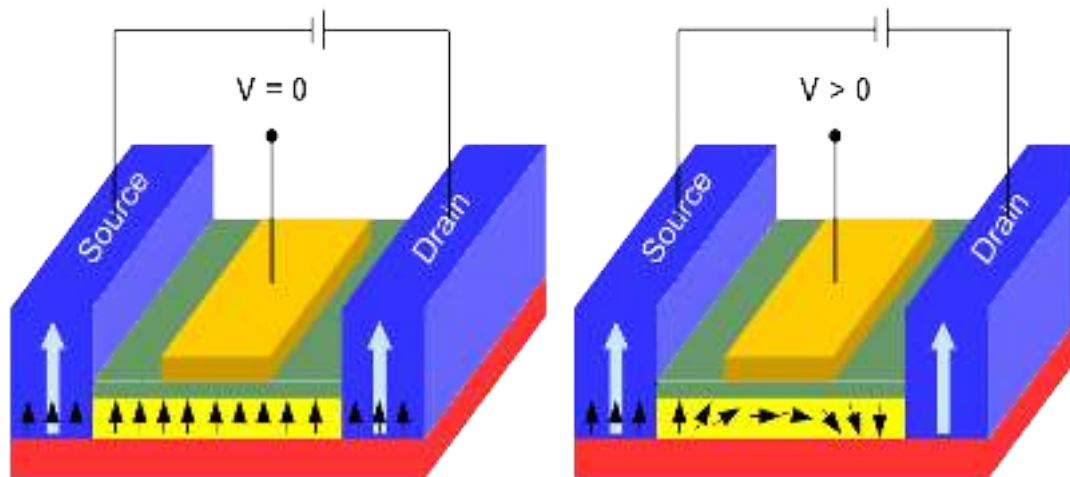


FIGURE 1.8 – Schéma de fonctionnement d'un transistor de spin. Figure issue du site <https://techomat.com/>.

La Fig. 1.8 schématise le fonctionnement du transistor de spin imaginé par Datta et Das. Ce dispositif est composé de deux électrodes ferromagnétiques (idéalement demi-métalliques), l'une sert à injecter des électrons polarisés dans une fine couche semi-conductrice et l'autre à les collecter à la sortie de ce même médium. Le transistor dispose aussi d'une grille permettant d'appliquer une tension sur le semi-conducteur et donc de contrôler, via l'effet Rashba, la direction du spin des électrons. Lorsque la tension de grille est nulle et que les électrodes ont des aimantations parallèles, les électrons polarisés circulent dans le semi-conducteur sans retournement de spin. Il en résulte une conduction optimale des électrons à travers le dispositif, puisque les électrons arrivent avec un spin parallèle à l'aimantation de l'électrode collecteuse. Lorsque $V > 0$, sous l'influence de l'effet Rashba, les spins vont changer d'orientation. Les électrons n'arrivent plus

avec un spin parallèle à l'électrode collecteuse, l'intensité va diminuer.

La réalisation expérimentale d'un tel dispositif n'a toujours pas été achevée et les recherches autour des transistors de spin se sont naturellement divisées en trois thèmes majeurs : l'injection d'un courant polarisé dans un semi-conducteur, la conduction sans dépolarisation dans le semi-conducteur et le contrôle du spin des électrons dans le semi-conducteur via l'effet Rashba. Les alliages d'Heulser pouvant donner accès à des électrodes demi-métalliques, seul le premier champ de recherche (injection de spin) va nous intéresser.

• Utilisation d'alliages full-Heulser en tant qu'électrodes de transistors de spin :

Grâce à leur demi-métallicité théorique, les alliages full-Heusler pourraient être utilisés comme électrodes pour injecter du spin dans des semi-conducteurs, à condition que le caractère demi-métallique de l'alliage soit conservé à l'interface. La structure électronique des interfaces suivantes a donc été étudiées : $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{GaAs}$ [111], $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Ge}$ [112], $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{GaAs}(100)$ et (110) [113], $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{InP}(100)$ [114], $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{GaAs}$ [43] et $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}(001)$ [42]. En 2005, une injection de spin pionnière depuis Co_2MnGe vers $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}/\text{GaAs}$ a été réalisée expérimentalement [115].

Plus généralement, il a été prouvé que l'injection de spin directe depuis un métal ferromagnétique vers un semi conducteur est rendue délicate par le désaccord de conductivité entre ces deux types de matériaux [116]. Rashba, Fert et Jaffrès [117, 118] ont donc proposé l'ajout d'une barrière (tunnel ou Schottky) entre le métal ferromagnétique et le semi-conducteur, pour surmonter ce désaccord de conductivité. Une autre méthode pourrait être l'utilisation d'un alliage d'Heusler demi-métallique comme électrode et d'un second alliage d'Heusler semi-conducteur. Les deux alliages d'Heusler ayant la même structure la conduction pourrait être optimisée. Numériquement, les structures électroniques d'interfaces issues de la supercellule "tout-Heusler" $\text{Co}_2\text{MnAl}/\text{CoMnVAI}$ ont été étudiées dans ce but [119]. Les auteurs obtiennent des interfaces fortement polarisés en spin, qui permettraient de mesurer expérimentalement d'important taux d'injection de spin. Une description détaillée de l'article est disponible dans le chapitre 6 consacré aux interfaces "tout-Heusler" entre un demi-métal et un semi-conducteur.

1.2 Les alliages half-Heulser

Cette section décrit brièvement les alliages "half-Heusler". Ces derniers ne sont pas au centre de cette thèse, mais par soucis d'exhaustivité, nous avons tout de même souhaité les mentionner. Nous commencerons par présenter leur structure cristallographique, puis nous récapitulerons les résultats de la littérature traitant des propriétés magnétiques de ces matériaux.

1.2.1 Structure cristalline

Ce type d'alliages est chimiquement défini par la formule XYZ . Il cristallise dans une structure cubique (représentée en Fig 1.9.a) de groupe d'espace $F\bar{4}3m$ $C1_b$ (groupe n°216), où les éléments X , Y et Z occupent respectivement les positions de Wyckoff 4a, 4b et 4c dans la phase chimique la plus ordonnée. Cette structure correspond à celle d'un alliage full-Heusler X_2YZ où un atome X sur deux aurait été retiré de la cellule élémentaire.

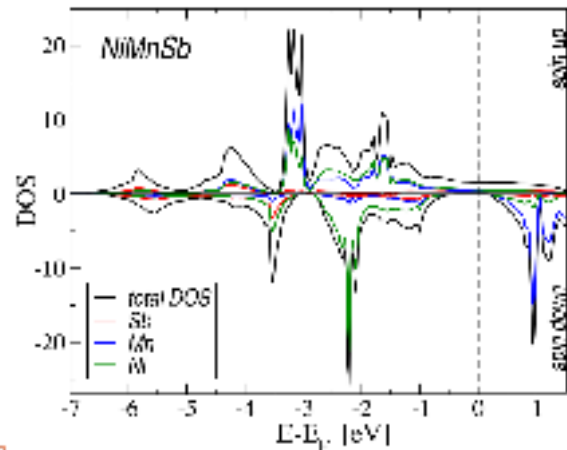
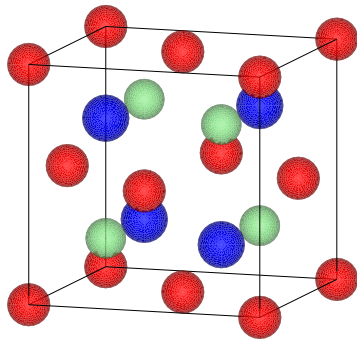


FIGURE 1.9 – Structure cristalline des alliages half-Heusler XYZ et densité d'états de l'alliage NiMnSb (figure issue de la Ref [120]).

1.2.2 Propriétés physiques et applications

Après la prédiction pionnière de la demi-métallicité de l'alliage NiMnSb par de Groot *et al* [3] (voir Fig 1.9.b) de nombreuses études, aussi bien théoriques qu'expérimentales, concernant des alliages half-Heusler (PtMnSb, PtMnSn, PdMnSd, ...) ont été publiées [3, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128]. Les investigations théoriques aboutissent à la conclusion que les alliages possédant 18 électrons de valences sont des semi-conducteurs (CoTiSb, NiTiSn) ou des semimétaux (CoNbSn), les autres composés étant paramagnétiques (FeTiSb, NiTiSb) ou ferromagnétiques. Nous pouvons remarquer que la plupart des alliages appartenant à cette dernière catégorie sont prédits demi-métalliques et que leur moment magnétique total est relié au nombre d'électrons de valence N_t suivant la loi de Slater-Pauling suivante : $M_{tot} = (N_t - 18) \mu_B$ [20, 21, 22], analogue à celle présentée en détails dans le cas des alliages full-Heusler. Pour plus de détails sur l'origine du gap et la loi de type Slater-Pauling dans les alliages half-Heusler, voir la référence [128].

Le caractère demi-métallique prédit numériquement n'est cependant pas confirmé par les expériences. De nombreux effets physiques ont été avancés pour expliquer cette différence entre théorie et expérience : désordre chimique [129], fluctuations thermiques de spin [130, 131], couplage spin-orbite [132, 133] ou encore états de non-quasiparticules près du niveau Fermi [134, 135].

Concernant les films minces, NiMnSb a été épitaxié sur MgO [136, 137], GaAs(001) [138], (In,Ga)As/InP(001) [139]. Des interfaces entre des semi-conducteurs (CdSe, InP, GaAs) et NiMnSb ont été étudiées, surtout théoriquement. Il a été montré que, selon les terminaisons de l'interface, la demi-métallicité de l'alliage d'Heusler pouvait être conservée ou détruite à la jonction entre les matériaux [140, 141, 142, 43, 143].

La littérature sur les études expérimentales d'alliages half-Heusler dans des dispositifs d'électronique de spin est peu fournie. Deux vannes de spin fabriquées par pulvérisation cathodique (NiMnSb/Cu/Ni_{0.8}Fe_{0.2} et NiMnSb/Cu/FeMn) et une multicouche NiMnSb/Cu à base de NiMnSb ont été décrites [144]. Des études en courant perpendiculaire au plan (CPP : current-perpendicular-to-plane) et des études en courant dans le plan (CIP : current-in-plane) ont été effectuées sur ces échantillons. Concernant les vannes de spin dont les électrodes ont été couplées antiferromagnétiquement, des mesures ont donné des valeurs de magnétorésistance CPP de 7.2% à 4.2 K et des valeurs plus faibles pour les mesures CIP. Pour la structure multicouche, aucun ordre antiferromagnétique entre les couches n'a été détecté et une MR-CPP de 4.5% à 4.2 K a été mesurée. Toutes ces valeurs sont bien en dessous de ce qu'on pourrait attendre de dispositifs fabriqués avec des électrodes ayant une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi. D'autres

expériences ont été effectuées, mais les résultats sont souvent peu concluants [145, 146, 147]. La demi-métallicité des alliages half-Heusler paraît en effet extrêmement fragile et c’est sûrement pour cela que le nombre d’études expérimentales sur ces alliages est plutôt faible. Une des raisons expliquant cette instabilité de la structure électronique est le grand nombre de défauts inhérents à la structure atomique. En effet, la cellule élémentaire des alliages half-Heusler correspond à une cellule élémentaire de full-Heusler avec $1/4$ des sites atomiques inoccupés. Tout cet espace vide peut accentuer la probabilité de présence de défauts structuraux, en permettant par exemple aux atomes de se déplacer sur des sites théoriquement vacants et/ou en augmentant le taux de désordre chimique. Cette instabilité de la demi-métallicité peut en partie être corrigée en utilisant des alliages full-Heusler aux propriétés analogues, mais présentant des cellules élémentaires plus denses, ce qui permet de limiter la densité de défauts structuraux. Dans la suite de cette thèse nous nous focaliserons donc sur les alliages magnétiques full-Heusler, des half-Heusler non-magnétiques seront cependant succinctement étudiés dans les chapitres 5 et 6.

Chapitre 2

Méthodes de calcul *ab initio* de la structure électronique

Nous allons, dans ce chapitre, nous attacher à présenter en détails les techniques numériques employées durant cette thèse afin d'étudier les divers alliages introduits précédemment. Ces méthodes *ab initio* visent à calculer numériquement les états électroniques d'un système quantique, afin d'en extraire les principales propriétés. Nous allons, dans un premier temps, décrire les théories physiques et approximations qui régissent ces calculs, puis nous discuterons de la pertinence de leur emploi dans l'étude des composés qui nous intéressent.

2.1 Equation de Schrödinger indépendante du temps et approximation de Born-Oppenheimer

Traditionnellement, l'obtention d'informations caractérisant un système de particules quantiques nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger [148]. Cette opération nous permet d'accéder à toutes les propriétés physiques susceptibles de nous intéresser : l'énergie de l'état fondamental, la fonction d'onde, le comportement magnétique. Cette équation est cependant extrêmement complexe et ne peut être résolue exactement pour des systèmes de taille conséquente et comportant un grand nombre de particules, sans les diverses approximations que nous allons énumérer dans ce chapitre. Toutes les situations étudiées seront stationnaires, nous allons donc nous focaliser sur l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Pour un solide comprenant n électrons et M noyaux, cette dernière s'écrit :

$$\hat{H}\Psi^\alpha(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = E_\alpha \Psi^\alpha(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.1)$$

où \hat{H} est l'Hamiltonien non relativiste :

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2m_I} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_I^2} + \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.2)$$

m_I étant la masse du noyau I situé en \vec{R}_I , m_e la masse de l'électron, \vec{r}_i la position de l'électron i et $\Psi^\alpha(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$ la fonction d'onde associée au système à $(n + M)$ corps.

Les termes $-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2}$ et $-\sum_I \frac{\hbar^2}{2m_I} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_I^2}$ correspondent respectivement à l'énergie cinétique des électrons et à celle des noyaux. Ils seront par la suite notés \hat{T}_e et \hat{T}_N . Tous les termes restants retranscrivent les interactions coulombiennes. Dorénavant, nous noterons \hat{V}_{ee} le terme qui décrit les interactions coulombiennes électron-électron ($\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$), \hat{V}_{ext} celui qui décrit les

interactions coulombiennes noyau-électron ($-\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$) et \widehat{V}_{NN} celui qui correspond aux interactions coulombiennes noyau-noyau ($\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$).

La première étape dans la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps va être l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer.

En regardant l'hamiltonien, nous pouvons constater que les forces électriques s'exerçant sur les électrons et sur les noyaux sont du même ordre de grandeur. On peut donc postuler que les changements d'impulsion induits par ces forces sur les particules vont eux aussi être d'intensités proches. Dès lors, les termes dus aux interactions coulombiennes se compensant, et la masse des électrons étant extrêmement petite devant celle des noyaux, la vitesse de ces derniers va être très faible devant celle des électrons. Il en résulte qu'il est plausible de considérer qu'au cours d'un déplacement nucléaire, la configuration électronique va tendre quasi-instantanément vers son état fondamental. Cette assertion nous permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux et de calculer en deux temps leurs contributions aux diverses quantités caractéristiques du système.

L'approximation de Born-Oppenheimer [149] (ou approximation adiabatique) nous autorise donc à écrire la fonction d'onde globale comme le produit d'une fonction d'onde ionique et d'une fonction d'onde électronique : $\Psi^\alpha(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \phi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \psi_{\vec{R}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. Nous pouvons à présent diviser l'équation de Schrödinger en deux équations, la première décrivant les propriétés des noyaux :

$$(\widehat{T}_N + E) \phi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \epsilon \phi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.3)$$

Et la deuxième décrivant les propriétés électroniques du système :

$$(\widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{\text{ext}} + \widehat{V}_{NN}) \psi_{\vec{R}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \psi_{\vec{R}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.4)$$

En pratique, nous allons résoudre dans un premier temps l'équation (2.4) portant sur les électrons en considérant les noyaux fixes. Le terme \widehat{V}_{NN} se trouve par convention dans l'équation (2.4) mais aurait logiquement sa place dans l'équation (2.3) ; il est traité dans (2.4) comme une constante. Une fois l'énergie de la partie électronique (2.4) E trouvée, nous pouvons l'introduire dans l'équation (2.3) et la résoudre.

Cette approximation est présente dans toutes les méthodes visant à résoudre numériquement l'équation de Schrödinger.

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Malgré la séparation du mouvement électronique et du mouvement nucléaire introduite précédemment, la résolution de l'équation de Schrödinger reste impossible dans la plupart des cas sans approximation supplémentaire.

Historiquement, les méthodes Hartree-Fock (HF) [150, 151, 152] et post-HF [153] furent les premières à proposer des simplifications permettant la résolution du problème électronique à N corps, pour des systèmes comprenant plus d'électrons que les ions hyrogénoïdes. Ces méthodes sont cependant extrêmement coûteuses en termes de temps de calcul. Elles reposent sur la manipulation de la fonction d'onde pour calculer l'énergie du système étudié. Or, la fonction d'onde dépend, en plus des 3 coordonnées d'espace de chaque particule, de leur état de spin. Pour un système à N électrons, la fonction d'onde électronique aura donc $4N$ variables ! La complexité de cette fonction croît donc excessivement vite quand le nombre de particules augmente, entraînant

des coûts numériques énormes. Ces méthodes sont de plus difficilement parallélisables, ce qui les rend incompatibles avec l'architecture des super-calculateurs actuels.

Entre 1964 et 1965, une méthode alternative, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [154, 155], a été suggérée par Hohenberg, Kohn et Sham. Cette dernière propose de calculer l'énergie d'un système grâce à sa densité électronique et non grâce à sa fonction d'onde. Raisonner sur la densité va non seulement permettre de simplifier grandement les calculs (la densité électronique $n^\theta(\vec{r})$ ne dépend plus que de 3 variables d'espace et d'une de spin $\theta = \uparrow$ ou \downarrow) mais aussi de simplifier le raisonnement physique. En effet, réfléchir sur une quantité simple et facilement représentable comme la densité est bien plus aisé que de s'appuyer sur l'abstraite et très complexe fonction d'onde.

Nous allons nous efforcer tout au long de cette section de décrire au mieux la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous commencerons par passer en revue les bases historiques introduites dans les années 60, et nous les compléterons jusqu'à aboutir à la formulation moderne à partir de laquelle ont été développés les codes de calcul employés dans un grand nombre de laboratoires aujourd'hui. Cette théorie a été récompensée par un prix Nobel de chimie en 1998 [156].

2.2.1 Théorèmes d'Hohenberg et Kohn

L'ossature théorique de la DFT est contenue dans les deux théorèmes suivants. Ils ont été énoncés par Hohenberg et Kohn en 1964 [154] :

Premier théorème d'Hohenberg et Kohn : La densité $n_0(\vec{r})$ de l'état fondamental d'un système de particules en interaction dans un potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ ($\hat{v}_{ext}(\vec{r}) = -\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$, $\hat{V}_{ext} = \sum_i \hat{v}_{ext}(\vec{r}_i)$) est uniquement déterminée par ce potentiel, à une constante additive près.

Démonstration :

Imaginons qu'il existe deux potentiels externes $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ et $\hat{v}'_{ext}(\vec{r})$, différant de plus d'une constante mais donnant la même densité $n_0(\vec{r})$ pour l'état fondamental d'un système de particules en interaction. Cette densité étant définie comme $n_0(\vec{r}) = \langle \Psi_0 | \psi(\vec{r})\psi^*(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle$ où Ψ_0 est la fonction d'onde de l'état fondamental et $\psi(\vec{r})$ et $\psi^*(\vec{r})$ les opérateurs de champs de création et d'annihilation du formalisme de la seconde quantification. Afin de simplifier la présente démonstration, nous avons postulé que l'état fondamental n'était pas dégénéré.

Nous avons deux hamiltoniens \hat{H} et \hat{H}' ayant la même densité $n_0(\vec{r})$ pour l'état fondamental, bien que leurs fonctions d'onde normalisées (Ψ_0 et Ψ'_0) et leurs énergies ($E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$ et $E'_0 = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle$) soient différentes.

Le principe variationnel nous impose que :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle \quad (2.5)$$

$$\Leftrightarrow E_0 < \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle \quad (2.6)$$

$$\Leftrightarrow E_0 < E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi'_0 \rangle \quad (2.7)$$

or $\hat{V}_{ext} = \int \hat{v}_{ext}(\vec{r})\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r}$ et $\hat{V}'_{ext} = \int \hat{v}'_{ext}(\vec{r})\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r}$. L'inégalité précédente devient

donc :

$$E_0 < E'_0 + \int (\widehat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) - \widehat{v}'_{\text{ext}}(\vec{r})) n_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.8)$$

En raisonnant de façon analogue, nous pouvons aboutir à l'inégalité (2.9) :

$$E'_0 < E_0 + \int (\widehat{v}'_{\text{ext}}(\vec{r}) - \widehat{v}_{\text{ext}}(\vec{r})) n_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.9)$$

A présent, si l'on somme (2.8) et (2.9), nous obtenons la contradiction suivante :

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (2.10)$$

Nous avons donc prouvé qu'un potentiel externe $\widehat{v}_{\text{ext}}(\vec{r})$ définit une unique densité $n_0(\vec{r})$ de l'état fondamental. De plus, puisque la densité définit aussi le nombre de particules ($\int n_0(\vec{r}) d\vec{r} = N$) et qu'un système atomique est entièrement défini par la connaissance de son potentiel externe et du nombre N de particules quantiques mises en jeu, nous avons aussi prouvé que l'énergie de l'état fondamental d'un système de particules en interaction est une unique fonctionnelle de la densité.

Deuxième théorème d'Hohenberg et Kohn Il existe une fonctionnelle universelle, exprimant l'énergie d'un système de noyaux et d'électrons en fonction de la densité électronique $n(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe $\widehat{v}_{\text{ext}}(\vec{r})$: pour n'importe quel potentiel externe donné, la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie E_0 de l'état fondamental du système, et la densité associée est la densité électronique $n_0(\vec{r})$ de l'état fondamental.

Démonstration :

Le potentiel externe et donc l'hamiltonien électronique étant des fonctionnelles de la densité de l'état fondamental, la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 est donc aussi fonctionnelle de cette même densité. En partant de l'hamiltonien électronique (2.4) nous pouvons écrire l'énergie de l'état fondamental comme une fonctionnelle de la densité ayant, pour un potentiel externe donné, la forme suivante :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \widehat{H} | \Psi_0 \rangle = E[n_0(\vec{r})] = T_e[n_0(\vec{r})] + V_{ee}[n_0(\vec{r})] + \int \widehat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d\vec{r} + E_{\text{NN}} \quad (2.11)$$

$$\Leftrightarrow E[n_0(\vec{r})] = F[n_0(\vec{r})] + \int \widehat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d\vec{r} + E_{\text{NN}} \quad (2.12)$$

où $F[n(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn. Elle contient les contributions électroniques à l'énergie : l'énergie cinétique des électrons et l'énergie due aux interactions entre électrons. Cette fonctionnelle est qualifiée d'universelle car elle est indépendante du potentiel externe et sera donc la même pour tout système électronique.

A présent, si nous calculons l'énergie du système grâce à l'expression (2.12) mais avec une densité électronique quelconque $n(\vec{r})$, le principe variationnel nous impose que l'énergie ainsi calculée sera toujours supérieure à celle de l'état fondamental :

$$E_0 = E[n_0(\vec{r})] = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | H | \Psi \rangle = E[n(\vec{r})] \quad (2.13)$$

Cette dernière proposition implique qu'en connaissant la fonctionnelle $E[n(\vec{r})]$, il suffit de minimiser cette dernière par rapport à la densité (en gardant la contrainte $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$) pour

aboutir à la fois à l'énergie et à la densité exacte de l'état fondamental : $\min_{n(\vec{r})} E[n(\vec{r})] = E[n_0(\vec{r})] = E_0$.

Les deux théorèmes énoncés dans cette sous-section permettent de mettre en place une méthode alternative aux méthodes HF et post-HF pour la résolution de l'équation de Schrödinger dans la recherche des propriétés de l'état fondamental d'un système de particules en interaction. Si l'on connaît l'expression de la fonctionnelle $F[n(\vec{r})]$, nous pouvons, pour un potentiel externe quelconque, trouver l'énergie de l'état fondamental. Hélas, il n'existe pas de forme analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique $T_e[n(\vec{r})]$ de N électrons en interaction. L'expression de $F[n(\vec{r})]$ étant inconnue, le problème a été reformulé pour aboutir à l'Ansatz de Kohn et Sham décrit dans la sous-section suivante.

2.2.2 Ansatz de Kohn et Sham

La méthode présentée ici a été introduite pour la première fois en 1965 [155]. Cette dernière transforme la théorie de la fonctionnelle de la densité en un outil concret, lui permettant d'être utilisée pour étudier efficacement un grand nombre de systèmes quantiques.

Les théorèmes d'Hohenbeg et Kohn ont conduit à un problème de minimisation avec contrainte. Si nous appelons $E_{\text{HK}}[n(\vec{r})]$ la fonctionnelle de la section précédente, nous devons, pour obtenir les propriétés de l'état fondamental du système, trouver le minimum de cette fonctionnelle avec la contrainte suivante : $\int n_0(\vec{r}) d\vec{r} = N$. Nous introduisons donc le multiplicateur de Lagrange μ et l'équation (2.14) :

$$\frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} (E_{\text{HK}}[n(\vec{r})] - \mu [\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N]) = 0 \quad (2.14)$$

où, dorénavant, nous écrirons $E_{\text{HK}}[n(\vec{r})]$ de la façon suivante :

$$E_{\text{HK}}[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + E_{\text{H}}[n(\vec{r})] + E_{\text{ext}}[n(\vec{r})] + E'_{\text{xc}}[n(\vec{r})] \quad (2.15)$$

$$\Leftrightarrow E_{\text{HK}}[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + E'_{\text{xc}}[n(\vec{r})] \quad (2.16)$$

$$\Leftrightarrow E_{\text{HK}}[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \hat{v}_{\text{H}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \int \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + E'_{\text{xc}}[n(\vec{r})] \quad (2.17)$$

Nous avons ici omis d'écrire l'énergie due aux interactions entre noyaux, cette contribution étant constante. Le terme $E_{\text{H}}[n(\vec{r})]$ représente l'énergie obtenue en faisant la moyenne des interactions Coulombiennes entre électrons selon l'approximation de Hartree ; le facteur 1/2 est rajouté dans l'optique d'éviter le double comptage de ce terme. $E'_{\text{xc}}[n(\vec{r})]$ est le terme d'échange-corrélation qui contient les effets quantiques non pris en compte dans l'approximation de Hartree.

Nous employons la définition suivante [157], où $\phi(\vec{r})$ est une fonction arbitraire, afin de trouver la dérivée fonctionnelle de $E_{\text{H}}[n(\vec{r})]$:

$$\int \frac{\delta E_{\text{H}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \phi(\vec{r}) d\vec{r} = \left[\frac{d}{d\epsilon} E_{\text{H}}[n(\vec{r}) + \epsilon \phi(\vec{r})] \right]_{\epsilon=0} \quad (2.18)$$

$$\int \frac{\delta E_{\text{H}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \phi(\vec{r}) d\vec{r} = \left[\frac{d}{d\epsilon} \left(\int \int \frac{1}{2} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{[n(\vec{r}) + \epsilon \phi(\vec{r})][n(\vec{r}') + \epsilon \phi(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \right) \right]_{\epsilon=0} \quad (2.19)$$

$$\int \frac{\delta E_H[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \phi(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{2} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\int \int \frac{\phi(\vec{r})[n(\vec{r}') + \epsilon\phi(\vec{r}')] + \phi(\vec{r}')[n(\vec{r}) + \epsilon\phi(\vec{r})]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \right]_{\epsilon=0} \quad (2.20)$$

$$\int \frac{\delta E_H[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \phi(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{2} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\int \int \frac{\phi(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int \int \frac{\phi(\vec{r}')n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \right] \quad (2.21)$$

Il suffit de changer \vec{r}' en \vec{r} et \vec{r} en \vec{r}' dans une des deux double intégrale pour aboutir à :

$$\int \frac{\delta E_H[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \phi(\vec{r}) d\vec{r} = \int \int \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \phi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.22)$$

Finalement :

$$\Rightarrow \frac{\delta E_H[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \int \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \hat{v}_H(\vec{r}) \quad (2.23)$$

De même, nous pouvons démontrer que :

$$\frac{\delta E_{\text{ext}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (2.24)$$

Il en découle que :

$$\frac{\delta E_{\text{HK}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_e[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \hat{v}_H(\vec{r}) + \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta E'_{\text{xc}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.25)$$

En substituant cette expression dans l'équation (2.14), nous obtenons donc :

$$\frac{\delta T_e[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \hat{v}_H(\vec{r}) + \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta E'_{\text{xc}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \mu \quad (2.26)$$

L'approche employée par Kohn et Sham est la suivante : le système complexe de particules en interaction va être remplacé par un système fictif de quasi-particules indépendantes se déplaçant dans un potentiel effectif $\hat{v}_{\text{eff}}(\vec{r})$ et reproduisant exactement l'énergie et la densité de l'état fondamental du système réel. L'expression de l'énergie de ce nouveau système de particules sans interaction va être considérablement simplifiée :

$$E_{\text{KS}}[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + \int \hat{v}_{\text{eff}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.27)$$

où $T_0[n(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction de densité $n(\vec{r})$ et $\hat{v}_{\text{eff}}(\vec{r})$ est le potentiel externe effectif assurant l'équivalence entre les systèmes électroniques fictifs et réels. Le développement qui a été effectué sur $E_{\text{HK}}[n(\vec{r})]$ peut, de même, être appliqué à l'équation (2.27) et nous permet d'aboutir à la relation (2.28) :

$$\frac{\delta T_0[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \hat{v}_{\text{eff}}(\vec{r}) = \mu \quad (2.28)$$

Une fois l'équation (2.28) soustraite à l'équation (2.26), nous obtenons l'expression suivante du potentiel effectif :

$$\hat{v}_{\text{eff}}(\vec{r}) = \frac{\delta T_e[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} - \frac{\delta T_0[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \hat{v}_H(\vec{r}) + \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta E'_{\text{xc}}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.29)$$

$$\Leftrightarrow \hat{v}_{\text{eff}}(\vec{r}) = \hat{v}_H(\vec{r}) + \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta n(\vec{r})} (T_e[n(\vec{r})] - T_0[n(\vec{r})] + E'_{\text{xc}}[n(\vec{r})]) \quad (2.30)$$

Nous pouvons à présent définir l'énergie d'échange-corrélation $E_{\text{xc}}[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] - T_0[n(\vec{r})] + E'_{\text{xc}}[n(\vec{r})]$ qui contient les corrections dues aux interactions entre électrons, pour l'énergie de répulsion Coulombienne E'_{xc} et pour l'énergie cinétique $(T_e - T_0)$. De là, découle l'expression du potentiel d'échange-corrélation $v_{\text{xc}}(\vec{r})$ et une nouvelle formulation du potentiel effectif $\hat{v}_{\text{eff}}(\vec{r})$:

$$\frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\vec{r})} = \hat{v}_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (2.31)$$

$$\hat{v}_{\text{eff}}(\vec{r}) = \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{v}_H(\vec{r}) + \hat{v}_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (2.32)$$

Dans cette énonciation du problème, l'Hamiltonien électronique présenté en section 2.1 peut se réécrire :

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{KS}} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} + \hat{v}_{\text{eff}}(\vec{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{\text{eff}}(i) \quad (2.33)$$

Ce nouvel Hamiltonien (qu'on appellera Hamiltonien de Kohn et Sham) est une somme d'opérateurs à une particule \hat{h}_{eff} . La solution exacte, vu que nous étudions des fermions et que nous souhaitons respecter le principe d'exclusion de Pauli, peut être écrite comme un déterminant de Slater [158] :

$$\Psi = \det\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\} \quad (2.34)$$

où les fonctions d'onde individuelles des pseudo-particules ψ_i sont calculées grâce aux équations monoélectroniques suivante : $\hat{h}_{\text{eff}}(i)\psi_i = \epsilon_i\psi_i$.

La densité exacte de l'état fondamental d'un système à N électrons peut donc s'écrire :

$$n_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\vec{r})\psi_i^*(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.35)$$

où les fonctions d'onde ψ_i des particules sans interaction sont les N solutions de plus basse énergie de l'équation de Kohn-Sham $\hat{H}_{\text{KS}}(i)\psi_i = \epsilon_i\psi_i$. f_i représente la fonction de Fermi-Dirac à température nulle.

Nous avons transformé un problème complexe de fermions en interaction en un problème de particules indépendantes évoluant dans un potentiel externe pour lequel on peut obtenir des solutions numériquement ! Nous devons cependant faire plusieurs remarques sur ce qui a été présenté jusqu'ici :

- On peut remarquer, en regardant les équations définies dans cette section, que le potentiel effectif $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ dépend de la densité électronique, qui dépend elle même des fonctions d'onde calculées grâce aux équations de Kohn-Sham, qui dépendent du potentiel. Une procédure itérative va donc être implémentée pour résoudre ce problème par auto-cohérence. Partant d'une densité

initiale, nous construisons l'Hamiltonien de Kohn-Sham. En résolvant les équations, un nouveau jeu de fonctions d'onde va émerger, nous permettant de calculer une nouvelle densité. Cette nouvelle densité va à son tour permettre la construction d'un Hamiltonien. Ce processus est donc répété jusqu'à ce que la densité de départ soit suffisamment proche à la densité d'arrivée.

- Il est aussi bon de souligner qu'il faut être extrêmement prudent, lorsque l'on essaie de donner un sens physique aux fonctions d'onde $\psi_i^*(\vec{r})$ et aux énergie ϵ_i calculées en résolvant les équations de Kohn-Sham. Ces dernières ne sont ni les fonctions d'onde ni les énergies des électrons du problème (même si en pratique elles s'en rapprochent souvent), elles représentent des pseudo-particules fictives sans réalité objective et ne sont en principe que des intermédiaires de calcul.

- Jusqu'à présent, la seule approximation que nous avons formulée est celle de Born-Oppenheimer. Le problème reste hélas insoluble sans la mise en place de simplifications supplémentaires. En effet, la forme analytique du potentiel d'échange-corrélation reste par exemple inconnue. Diverses méthodes pour exprimer ce potentiel de façon approchée ont été introduites et sont discutées en section 2.2.3. De même, nous devons choisir une base sur laquelle exprimer les fonctions d'onde de Kohn et Sham afin de résoudre les équations présentées dans cette section. Les bases employées et les méthodes concrètes utilisées durant cette thèse pour décrire des systèmes périodiques seront présentées en section 2.3.

2.2.3 Approximations standards de la fonctionnelle d'échange et corrélation

Comme nous l'avons vu précédemment, la résolution des équations de Kohn-Sham dans le but de déterminer la structure électronique nécessite la connaissance du potentiel d'échange-corrélation, dont l'expression analytique reste malheureusement inconnue. Il est donc indispensable d'en donner une forme approchée. Nous allons présenter deux célèbres approximations permettant d'estimer ce fameux potentiel : l'approximation de la densité locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA.

a) Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (Local density approximations : LDA) est une approximation dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation en un point donné de l'espace est uniquement fonction de la densité locale. Dans ce cadre, nous considérons que, localement, notre système se comporte comme un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$. On peut écrire E_{xc}^{LDA} de la façon suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}[n(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.36)$$

où $\epsilon_{xc}[n]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène de densité électronique uniforme n . Cette énergie peut être décomposée en la somme d'un terme d'échange et d'un terme de corrélation :

$$\epsilon_{xc}[n] = \epsilon_x[n] + \epsilon_c[n] \quad (2.37)$$

L'expression de la contribution d'échange locale $\epsilon_x[n]$ pour un gaz d'électrons homogène est simple et analytiquement connue. Nous la devons à Dirac [159] et l'écrivons :

$$\epsilon_x[n] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \text{ (en Hartree)} \quad (2.38)$$

avec $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{a_0}$, où a_0 est le rayon de Bohr, n la densité du gaz d'électrons homogène et 1 Hartree = 27.211 eV.

Pour le terme de corrélation, l'expression que nous utiliserons sera une fonction extraite de l'interpolation d'un jeu de valeurs de l'énergie de corrélation obtenues par des calculs précis de type Monte Carlo quantique effectués par Ceperley [160] et par Ceperley et Alder [161] et portant sur des gaz d'électrons homogènes. De nombreuses fonctions ont été proposées pour décrire $\epsilon_c[n]$; les plus célèbres sont sûrement celles développées par Vosko, Wilk, Nusair (VWN) [162] et par Perdew et Wang (PW) [163].

Par construction, l'approximation de la densité locale est censée donner de bons résultats pour les systèmes dont la densité électronique varie lentement (métaux alcalins ou aluminium par exemple), mais de manière assez surprenante elle a su se montrer assez performante dans le cas de matériaux complexes, où $n(\vec{r})$ varie de manière importante, comme dans les matériaux à liaisons covalentes ou les métaux de transition [72].

b) Approximation de la densité locale de spin

L'approximation LDA peut être complétée pour rendre compte des comportements spécifiques aux systèmes polarisés en spin. Ceci est indispensable pour l'étude des matériaux magnétiques qui nous intéressent. La première étape dans la prise en compte du spin dans nos calculs va donc être la réécriture des équations de Kohn-Sham de manière à ce qu'elles traitent indépendamment les particules de spin $\theta = \uparrow$ et $\theta = \downarrow$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} + \hat{v}_{\text{eff}}^\theta(\vec{r}) \right] \psi_i^\theta = \epsilon_i^\theta \psi_i^\theta \quad (2.39)$$

Par conséquent, le potentiel d'échange corrélation dépend maintenant des densités électroniques des électrons de spin majoritaire $n^\uparrow(\vec{r})$ et de spin minoritaire $n^\downarrow(\vec{r})$:

$$\hat{v}_{\text{xc}}^\theta(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})]}{\delta n^\theta(\vec{r})} \quad (2.40)$$

Dorénavant, la densité électronique est donnée par :

$$n(\vec{r}) = \sum_{\theta=\uparrow,\downarrow} n^\theta(\vec{r}) = \sum_{\theta=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1} f_i^\theta |\psi_i^\theta(\vec{r})|^2 \quad (2.41)$$

où f_i^θ représente la fonction de Fermi-Dirac à température nulle. Dans ce contexte, l'énergie d'échange par électron s'écrit :

$$\epsilon_x[n, \xi] = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \left[\frac{(1+\xi)^{\frac{4}{3}} + (1-\xi)^{\frac{4}{3}}}{2} \right] \text{ (en Hartree)} \quad (2.42)$$

où $\xi = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow}$.

Pour l'énergie de corrélation par électron, nous utiliserons l'équation analytique proposée par Perdew et Wang [163], correspondant à l'interpolation de l'énergie de corrélation calculée par des méthodes Monte Carlo pour des gaz d'électrons homogènes polarisés en spin. La fonctionnelle VWN [162] dépendante du spin sera aussi employée.

c) Approximation du gradient généralisé

Dans l'approximation de la densité locale, on supposait que, dans chaque élément infinitésimal de volume dV situé à la position \vec{r} , la densité électronique était constante et était celle d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(\vec{r})$. Une évolution naturelle de cette approximation est la meilleure prise en compte des variations de densité dans le volume dV , par l'incorporation du gradient de la densité locale dans l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie d'échange-corrélation, dans ce cadre, s'exprime :

$$E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}[n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r}), \nabla n^\uparrow(\vec{r}), \nabla n^\downarrow(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.43)$$

L'approximation du gradient généralisé (Generalized gradient approximations : GGA) permet, par rapport à l'approximation LSDA, de calculer des énergies caractéristiques (énergie totale, énergies d'atomisation, énergies de barrière,...) de certains systèmes modèles plus proches des valeurs expérimentales [164]. L'approximation est en général plus précise quand il s'agit de calculer des paramètres de maille ; elle surestime néanmoins légèrement ces derniers [165]. Cette surestimation peut conduire à une augmentation de la longueur des liaisons chimiques, les rendant plus "faibles" qu'elles ne le sont réellement. Globalement, plus les électrons sont localisés, plus les variations de densité sont grandes et plus il sera nécessaire d'avoir recours à une approximation de type GGA.

Il existe deux grandes familles de fonctionnelles GGA : celles construites empiriquement par interpolation numérique de résultats expérimentaux (Perdew-Wang [166], modified Perdew-Wang [167]) et celles dérivées des principes de la mécanique quantique (Becke88 [168], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [169]). La fonctionnelle GGA la plus employée dans le reste de cette thèse sera la PBE.

2.3 Résolution des équations de Kohn-Sham grâce à une méthode d'ondes planes

Comme nous l'avons rappelé dans la section 2.2.2, la recherche de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction peut être ramenée à un problème de pseudo-particules indépendantes soumises à un potentiel externe effectif. Nous devons alors, pour chaque fonction d'onde ψ_i , résoudre l'équation de Kohn-Sham suivante :

$$\hat{H}_{KS} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (2.44)$$

Une décision cruciale dans la résolution numérique du problème va être le choix de la base de fonctions ϕ_p sur laquelle nous allons développer les ψ_i :

$$|\psi_i\rangle = \sum_{p=1}^P c_p^i |\phi_p\rangle \quad (2.45)$$

En théorie, cette base devrait être infinie ($P \Rightarrow \infty$). Nous sommes cependant obligés de tronquer cette dernière pour la rendre compatible avec nos investigations numériques. Il est donc nécessaire d'apporter un soin particulier au choix de cette base amputée.

Dès lors, pour un i donné, en insérant l'équation (2.45) dans l'équation (2.44) et en multipliant à gauche par $\langle \phi_k |$, ($k = 1, \dots, P$), nous pouvons transformer l'équation (2.44) en un problème de

recherche de valeurs propres s'écrivant :

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \phi_k | \hat{H}_{KS} | \phi_l \rangle - \epsilon_i \langle \phi_k | \phi_l \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^i \\ \vdots \\ c_P^i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.46)$$

Nous pouvons identifier les éléments matriciels du hamiltonien de Kohn-Sham à une particule dans cette base $\langle \phi_k | \hat{H}_{KS} | \phi_l \rangle$, ainsi que les éléments de la matrice de recouvrement $\langle \phi_k | \phi_l \rangle$. Cette dernière est bien entendu unitaire (égale à δ_{kl}) si nous sommes dans une base orthonormée. Dès lors, il suffit de diagonaliser la matrice représentatrice du hamiltonien, afin d'aboutir aux P valeurs propres ϵ_i et P vecteurs propres $|\psi_i\rangle$ exprimés dans la base choisie. Naturellement, la qualité de l'approximation de la fonction d'onde et le temps de calcul sont directement dépendants de P : une grande valeur de P donnera une bonne approximation de la fonction d'onde, mais demandera un long de temps de calcul. L'indice i correspond aux nombres quantiques du problèmes (l'indice de bande n , l'indice de spin \uparrow ou \downarrow et le vecteur d'onde de Bloch \vec{k} dans le cas d'électrons dans un cristal), nous verrons qu'il va être judicieux de traiter les différents \vec{k} avec différentes bases de fonctions.

Nous allons, dans cette section, présenter deux bases de fonctions célèbres en physique de la matière condensée et que nous emploierons tout au long de cette thèse. Ces dernières sont pertinentes, au sens où elle décrivent correctement la fonction d'onde d'un système avec un potentiel périodique, avec une taille de base P raisonnable et sans pour autant biaiser la physique du système en lui imposant des propriétés virtuelles dues uniquement à la forme des bases. Dans une troisième partie, nous introduirons une extension de ces méthodes, reposant sur des ondes planes et nommée *projector augmented wave*.

2.3.1 Méthode des ondes planes augmentées

Proposée pour la première fois par Slater en 1937 [170], la base des ondes planes augmentées (*augmented plane waves* : APW) permet de rendre compte efficacement à la fois du caractère quasi-libre des électrons loin des noyaux, mais aussi du comportement oscillatoire des fonctions d'onde à proximité de ces derniers.

Le théorème de Bloch [171] nous impose que dans un potentiel périodique les fonctions d'onde de l'hamiltonien peuvent être développées sur une base d'ondes planes. Cependant, un très grand nombre de ces ondes planes va être nécessaire pour décrire le comportement presque atomique des électrons au voisinage des noyaux. Il va donc être judicieux de décomposer la cellule élémentaire en 2 parties, selon la méthode "muffin-tin" : autour de l'atome α , une sphère (S_α) de rayon R_α va être définie. Cette opération va être effectuée pour chaque atome et nous nommerons l'espace hors de ces sphères l'espace interstitiel I (voir figure 2.1).

La division de l'espace introduite par cette méthode permet théoriquement de rendre compte des différents comportements électroniques rencontrés dans un cristal. Dans l'espace interstitiel, loin des noyaux, les électrons quasi-libres sont logiquement décrits par des ondes planes. Dans une sphère atomique, les électrons se comportent plus ou moins comme s'ils étaient dans un atome isolé et sont, par conséquent, plus efficacement décrits par des fonctions d'onde atomiques. Les fonctions de la base d'ondes planes augmentées peuvent être définies mathématiquement de la manière suivante :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \text{dans l'espace interstitiel I} \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_{l,m}(\vec{r}') & \text{dans la sphère atomique } S_\alpha \end{cases} \quad (2.47)$$

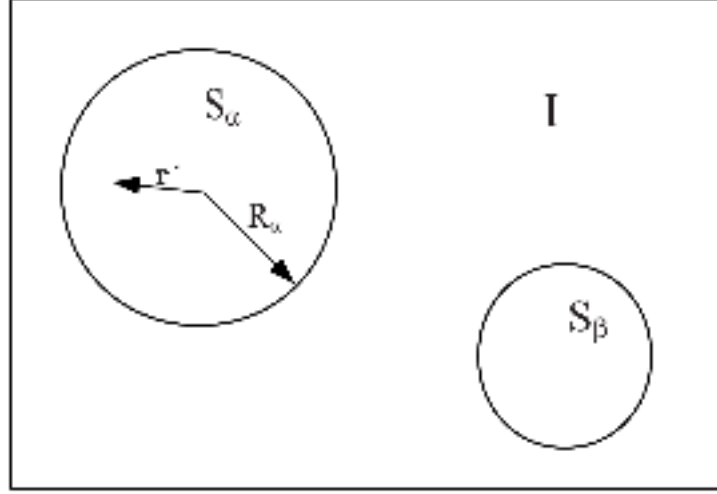


FIGURE 2.1 – Division de la cellule élémentaire selon la méthode "muffin-tin".

où \vec{k} est le vecteur d'onde de Bloch (vecteur de la première zone de Brillouin), \vec{K} un vecteur du réseau réciproque, V le volume de la cellule élémentaire considérée, \vec{r} le vecteur position de l'électron et \vec{r}' le vecteur position de l'électron par rapport au centre de la sphère atomique. Les $Y_{l,m}(\vec{r})$ sont les harmoniques sphériques d'indices de moment angulaire l et m . Les fonctions u_l^α sont, quant à elles, solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger dans la sphère de l'atome α , pour une énergie E donnée :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] (ru_l^\alpha(r, E)) = 0 \quad (2.48)$$

Les coefficients $A_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ vont être déterminés en imposant des conditions de continuité aux limites des sphères atomiques. Au bord des sphères, les fonctions u_l^α et les ondes planes correspondantes doivent en effet être égales. Les ondes planes vont donc devoir être développées en harmoniques sphériques autour du centre de la sphère atomique. On obtient :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r}|) Y_{l,m}^*(\vec{k} + \vec{K}) Y_{l,m}(\vec{r}) \quad (2.49)$$

où $j_l(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre l . La condition aux limites de la sphère devient donc :

$$\sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_{l,m}(\vec{r}') \Big|_{r'=R_\alpha} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot (\vec{r}' + \vec{r}_\alpha)} \Big|_{r'=R_\alpha} \quad (2.50)$$

ce qui conduit à une détermination des coefficients $A_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$:

$$A_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} = \frac{4\pi i e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(R_\alpha, E)} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_{l,m}^*(\vec{k} + \vec{K}), \quad (2.51)$$

Théoriquement, le nombre de coefficients est infini. Nous allons cependant devoir, en pratique, tronquer la somme à une valeur maximale de l : l_{max} . Sur la circonférence de la sphère atomique S_α , pour une valeur de l_{max} donnée, la fonction $Y_{l,m}(\vec{r})$ a au plus $2l_{max}$ nœuds. Le nombre

maximum de nœuds divisé par la circonférence de la sphère (c'est à dire le nombre de nœuds par unité de longueur) va donc être $\frac{l_{max}}{\pi R_\alpha}$. De la même manière, le développement en ondes planes dans l'espace interstitiel va être limité aux valeurs de $\|\vec{K}\|$ inférieures à la valeur maximale de K choisie : K_{max} . L'onde plane de plus petite période spatiale ($\frac{2\pi}{K_{max}}$) a $\frac{K_{max}}{\pi}$ nœuds par unité de longueur. Les valeurs limites K_{max} et l_{max} doivent être telles que le nombre de nœuds par unité de longueur à la surface de la sphère est égal au nombre de nœuds dans l'espace interstitiel. Cela nous amène à la condition suivante : $R_\alpha K_{max} = l_{max}$. Cette égalité permet de déterminer une bonne valeur l_{max} pour un K_{max} donné.

Malheureusement, la base APW souffre d'un inconvénient majeur : la dépendance en énergie de la fonction $u_l^\alpha(r', E)$. Idéalement, pour décrire l'état ψ_i , il faudrait choisir $E = \epsilon_i$, où ϵ_i est l'énergie de cet état. Hélas, ϵ_i est exactement ce que nous essayons de déterminer ! Une procédure itérative doit donc être mise en place : partant d'une valeur initiale E , l'équation de Kohn-Sham va être résolue et l'énergie finale ϵ_k va être comparée à E . Si E diffère de ϵ_k , la procédure doit être recommencée avec une nouvelle valeur E . Il en résulte que cette méthode va être bien trop coûteuse en termes de temps de calcul pour être employée. Elle constitue néanmoins une bonne introduction à une base concrètement utilisable : la base des ondes planes augmentées linéarisées.

2.3.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

a) Concept

L'introduction de la base des ondes planes augmentées linéarisées (*Linearized augmented plane waves* : LAPW) [172, 173], s'appuyant aussi sur une partition de l'espace de type "muffin-tin", vient pallier les défauts intrinsèques de la base APW en édulcorant la recherche par tâtonnements du paramètre E . Partant de la valeur de la fonction $u_l^\alpha(r', E)$ calculée pour une énergie particulière $E_0 = E_l^\alpha$, nous allons effectuer un développement de Taylor au premier ordre de $u_l^\alpha(r', E)$ au voisinage de cette énergie afin de déduire les valeurs des énergies avoisinantes :

$$u_l^\alpha(r', E = \epsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + (E_l^\alpha - \epsilon_k^n) \left[\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right]_{E=E_l^\alpha} + o((E_l^\alpha - \epsilon_k^n)^2) \quad (2.52)$$

Dorénavant, on notera :

$$\left[\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right]_{E=E_l^\alpha} = \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \quad (2.53)$$

A présent, il suffit d'insérer ce développement de Taylor dans l'équation (2.47), afin d'obtenir la définition mathématique de la base des ondes planes augmentées linéarisées :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} & \text{dans l'espace interstitiel I} \\ \sum_{l,m} [A_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha)] Y_{l,m}(\vec{r}') & \text{dans la sphère atomique } \alpha \end{cases} \quad (2.54)$$

Le prix à payer pour éviter la procédure itérative de recherche du paramètre E de la base APW est l'introduction d'un coefficient supplémentaire $B_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$. La détermination de $B_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ et de $A_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ va être effectuée en imposant que les fonctions dans l'espace interstitiel et celles dans la sphère sont égales à la frontière des deux zones. La même condition est imposée aux dérivées

normales de ces fonctions. Pour réaliser cela, une équation similaire à (2.48), ainsi qu'une équation pour la dérivée radiale vont être employées.

L'énergie E_l^α (appelée énergie pivot) étant fixée au préalable, les fonctions de Bloch peuvent être calculées par une simple étape de diagonalisation. Usuellement, une énergie pivot différente va être adoptée pour les principales familles de bandes. Nous aurons donc tendance à employer une énergie pivot E_{lP}^α proche du centre de la bande P, pour décrire l'état propre majoritairement de type P d'un atome α .

La précision de la base est déterminée par K_{max} ; réduire la valeur de ce paramètre diminue nos temps de calcul. En effet, la matrice devenant plus petite, l'effort numérique pour la diagonaliser sera moindre. Une grande valeur de R_α va donc nous permettre de gagner du temps en réduisant K_{max} . Il faut cependant faire attention à ce que le rayon des sphères n'excède pas une certaine taille, les harmoniques sphériques ne pouvant décrire correctement le comportement des électrons loin des noyaux. Un bon critère pour attester de la précision de la base LAPW va donc être $R_\alpha^{min} K_{max}$, où R_α^{min} est le plus petit rayon des sphères atomiques de la cellule élémentaire. Dans nos calculs, $R_\alpha^{min} K_{max}$ sera toujours compris entre 7 et 9. Des tests de convergence seront effectués pour déterminer ce paramètre plus finement.

b) Le code WIEN2k

Nous allons brièvement présenter le code WIEN2k [174], son architecture et les différents exécutables qui vont s'enchaîner lors d'un cycle auto-cohérent. WIEN2k est un programme écrit en Fortran, utilisant une base de type LAPW afin d'effectuer des calculs quantiques sur des solides périodiques. Pour plus de détails, le lecteur pourra consulter le manuel de WIEN2k [175].

Avant de lancer un calcul avec WIEN2k, une phase d'initialisation va être nécessaire. Partant d'un fichier "case.struct" contenant toutes les informations caractérisant la structure atomique du système (paramètres de maille, type de réseau, positions de Wyckoff, ...), une série d'exécutables va être disponible, afin de générer les divers fichiers nécessaires au bon déroulement du cycle auto-cohérent :

x nn : cette commande va calculer, à partir du fichier "case.struct", les distances interatomiques et vérifier que les sphères atomiques de la base LAPW ne se chevauchent pas.

x sgroup : ce programme va déterminer, toujours à partir du fichier "case.struct", le groupe d'espace et les groupes ponctuels de symétrie des sites non équivalents. S'il est possible de produire une cellule primitive équivalente mais plus petite pour décrire le même cristal, le programme générera un nouveau fichier de structure.

x symmetry : cet exécutable va créer un fichier de structure "case.struct_st" contenant les indications relatives au groupe d'espace et aux opérations de symétrie du système. Il va aussi tabuler les nombres quantiques l et m des harmoniques sphériques dans le fichier "case.in2_sy".

instgen_lapw : cette commande va produire un fichier "case.inst" contenant les configurations atomiques ($1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, ...) des atomes présents dans la cellule élémentaire. La structure magnétique initiale est définie dans cette étape.

x kgen : ce programme va générer un fichier "case.klist", dans lequel est stockée la liste des vecteurs d'onde de Bloch (\vec{k} -points) échantillonnant la partie irréductible de la première zone de Brillouin.

x lstart : ce programme génère non seulement les densités atomiques des atomes isolés (qui sont ensuite utilisées par l'exécutable x dstart) mais aussi tous les fichiers nécessaires au lancement du cycle SCF : "case.in0", "case.in1", "case.in2", "case.inc", "case.inm". De plus, c'est durant cette étape que l'utilisateur va choisir le potentiel d'échange corrélation (LDA, GGA); il devra aussi renseigner un critère d'énergie servant à distinguer les états de cœur de ceux de

valence qui seront calculés différemment (voir plus loin le paragraphe réservé à la prise en compte des effets relativistes dans le code WIEN2k).

x dstart : cet exécutable va générer la densité de charge initiale, en sommant les densités atomiques produites par *lstart*. Cette densité servira de point de départ au calcul auto-cohérent et sera stockée dans le fichier "case.clmsum".

Une fois les différentes étapes d'initialisation effectuées, le cycle auto-cohérent peut être lancé. Voici une succincte description des principaux processus mis en jeux durant ce calcul :

x lapw0 : c'est durant cette étape que les différents potentiels sont calculés à partir de la densité électronique obtenue à l'étape précédente du cycle auto-cohérent.

x lapw1 : ce programme construit l'Hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de recouvrement. Il calcule ensuite, en diagonalisant, les vecteur propres et les valeurs propres des électrons de valence. Cette étape est la plus longue du processus.

x lapwso : cette étape est ajoutée au cycle auto-cohérent lorsque l'on souhaite tenir compte du couplage spin-orbite(SO). Le traitement perturbatif de cette correction relativiste est explicité dans le paragraphe réservé à la prise en compte des effets relativistes dans le code WIEN2k.

x lapw2 : calcule la densité de charge des électrons de valence ainsi que l'énergie du niveau de Fermi.

lcore : ce programme calcule, quant à lui, la densité de charge pour les états de cœur.

mixer : enfin, les densités électroniques de cœur, semi-cœur et de valence sont combinées afin de construire une nouvelle densité pour l'itération suivante. La densité de l'itération précédente va être mélangée à celle de la dernière itération en tenant compte d'un paramètre de mélange et le critère de convergence est vérifié afin de voir si il est nécessaire de commencer une nouvelle itération.

Une fois le calcul auto-cohérent convergé, il est possible d'extraire toutes sortes d'informations concernant les propriétés physiques du système étudié. Nous avons par exemple accès aux moments magnétiques, à l'énergie totale où encore aux forces de Pulay. Il est de plus aisé, avec ce logiciel, de tracer les densités d'états, la structure de bandes, ou certains spectres.

La figure 2.2 illustre schématiquement les différentes étapes d'un calcul effectué avec le programme WIEN2k.

Traitement des effets relativistes dans le code WIEN2k :

Les effets résultants de la physique relativiste vont principalement se manifester près des noyaux atomiques, où le potentiel de Kohn et Sham varie fortement. Ces phénomènes sont donc seulement considérés à l'intérieur des sphères atomiques et non dans l'espace interstitiel avec le logiciel WIEN2k.

Les corrections relativistes vont être traitées différemment selon la nature des états électroniques. Les états de cœur vont être calculés de manière rigoureusement relativiste, via la résolution de l'équation de Dirac [176] ; le couplage spin-orbite va donc être directement considéré pour ces états. Les états de valences vont, quant à eux, être traités dans le cadre de l'approximation relativiste scalaire [177] : tous les effets relativistes autres que l'interaction spin-orbite (terme de Darwin, correction de masse relativiste de l'électron, effet relativiste indirect) sont automatiquement traités dans le calcul auto-cohérent. Le couplage spin-orbite peut cependant être ajouté de manière perturbative, grâce à l'exécutable optionnel *x lapwso* : après l'étape *x lapw1* où l'on construit et diagonalise l'Hamiltonien de Kohn et Sham ($\hat{H}_1\psi_1 = \epsilon_1\psi_1$), nous pouvons ajouter l'étape *x lapwso*. Dans cette dernière, l'Hamiltonien dorénavant considéré va intégrer le couplage spin-orbite comme perturbation de l'hamiltonien de Kohn et Sham : $(\hat{H}_1 + \hat{H}_{SO})\psi = \epsilon\psi$. Et

finalement, cette seconde équation va être développée sur la base des vecteurs propres de l'étape précédente :

$$\sum_i^N (\delta_{ij} \epsilon_1^j + \langle \psi_1^j | \hat{H}_{SO} | \psi_1^i \rangle) \langle \psi_1^i | \psi \rangle = \epsilon \langle \psi_1^j | \psi \rangle \quad (2.55)$$

où la somme inclut les états de spin majoritaire et minoritaire. Il est aussi bon de noter que N est très inférieur à la taille de la base LAPW.

Dans les matériaux magnétiques, l'ajout du couplage spin-orbite et donc d'une direction privilégiée de l'aimantation, va généralement conduire à une réduction des symétries, le nombre de vecteurs de Bloch dans la partie irréductible de la zone de Brillouin va donc en général augmenter, entraînant des calculs plus coûteux. Des atomes initialement équivalents peuvent donc devenir non-équivalents après l'ajout du couplage spin-orbite.

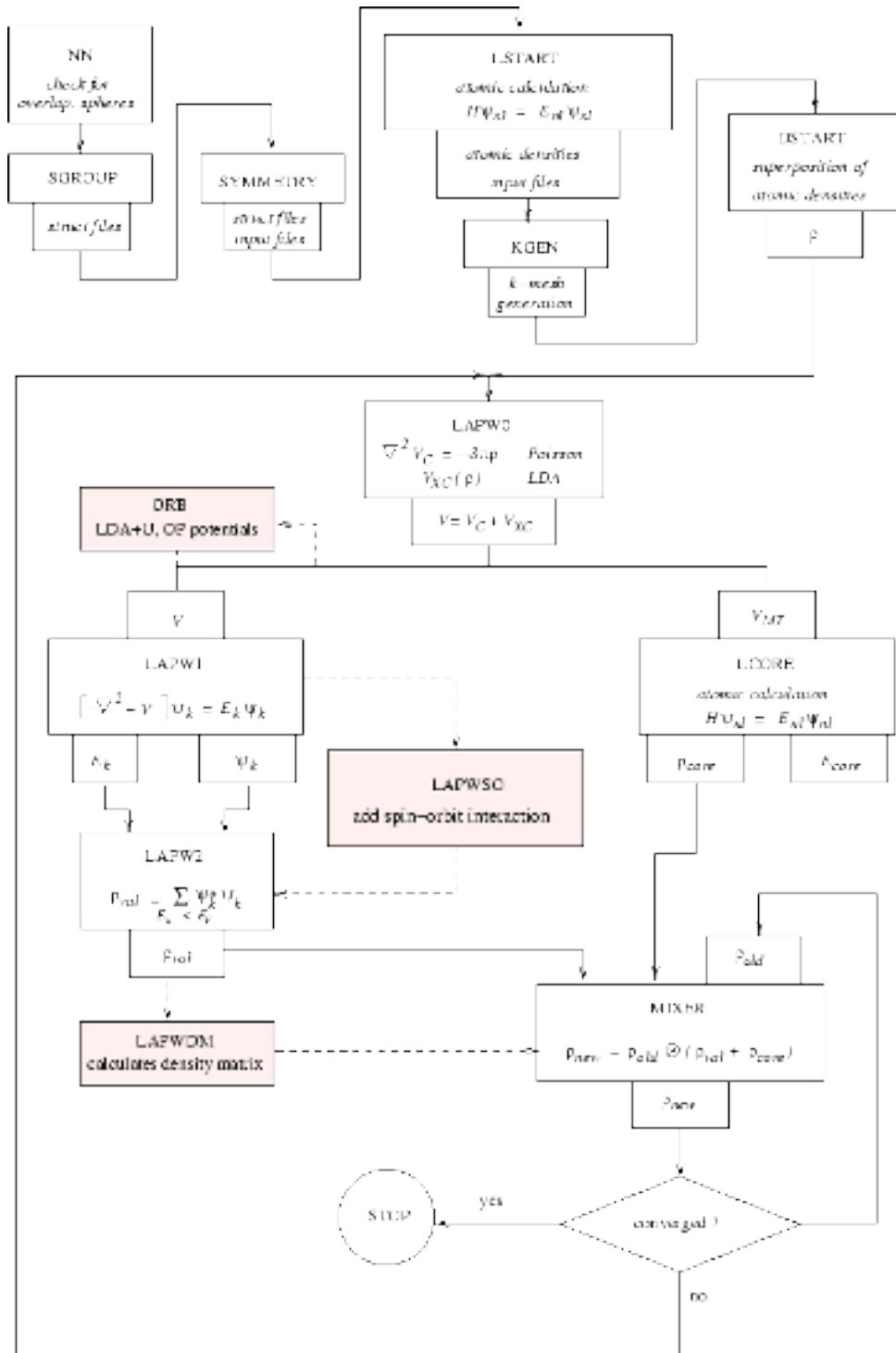


FIGURE 2.2 – Organisation des programmes dans WIEN2K [175]

2.3.3 Méthode *projector augmented wave*

Les méthodes de calcul dites "tous électrons" (*all electrons* : AE) peuvent rapidement devenir extrêmement coûteuses numériquement lorsque le nombre et le numéro atomique des atomes augmentent : plus d'électrons sont à prendre en compte dans les calculs et le caractère localisé de certaines orbitales, solutions de l'équation de Kohn-Sham, ralentit considérablement les opérations. C'est par exemple le cas des orbitales *d* des métaux de transitions qui nous intéressent. Nous devons rappeler qu'ici les fonctions d'onde "tous électrons" représentent les fonctions d'onde des pseudo-particules de Kohn-Sham, et non la fonction d'onde à N-électrons résultant de la résolution directe de l'équation de Schrödinger.

Afin de diminuer le temps de calcul des méthodes *ab initio*, l'idée de traiter séparément les électrons de cœur et les électrons de valences a été proposée. Cette distinction se base sur le fait que les électrons de valence sont responsables, via la création des liaisons chimiques, de la majorité des caractéristiques physiques d'un matériau. Dans ce cadre, les électrons de cœur sont alors regroupés et inclus dans un pseudopotentiel, afin d'éviter le traitement individuel coûteux de ces fermions. Cette opération est appelée approximation du cœur gelé [178]. Les pseudopotentiels sont calculés pour des atomes isolés. Pour une espèce chimique donnée, le pseudopotentiel doit contenir l'interaction entre le noyau et les électrons de cœur, la composante d'échange-corrélation résultant de l'interaction entre les électrons de cœur et les électrons de valence, le potentiel de Hartree dû aux électrons de cœur et si nécessaire, une composante liée aux effets relativistes.

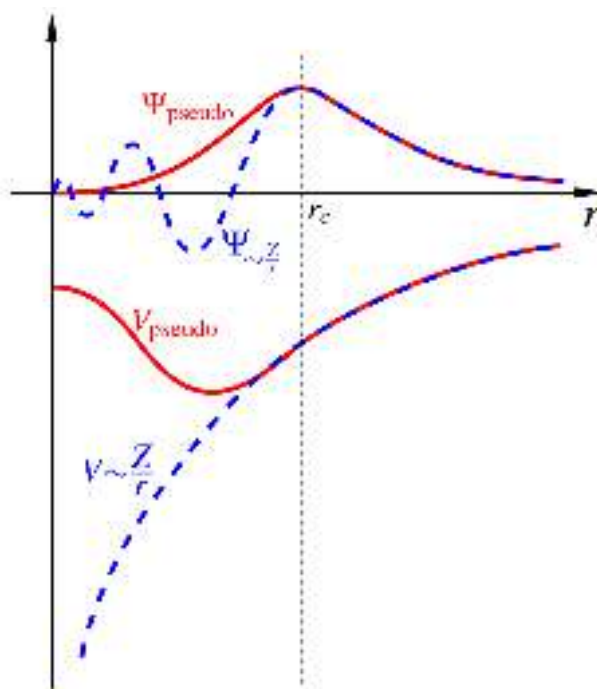


FIGURE 2.3 – Comparaison schématique de la fonction d'onde (en bleu), de la pseudo-fonction d'onde (en rouge) du potentiel et du pseudo-potential, en fonction du rayon r pour un exemple arbitraire. Schéma issu du site <http://www.wikiwand.com/fr/Pseudo-potential>.

Sur la figure 2.3, la fonction d'onde et le potentiel sont tracés, pour un système arbitraire, en fonction du rayon r (pour $r < r_c$ et $r > r_c$) et calculés avec une approche "tous électrons" et une approche de type pseudopotential. Nous pouvons clairement voir que l'utilisation d'un pseudopotential supprime la partie de la fonction d'onde difficile à calculer car présentant plusieurs nœuds.

Nous allons, dans cette section, décrire brièvement le formalisme PAW basé sur les pseudo-

potentiels, que nous avons occasionnellement utilisé avec le programme VASP.

a) Concept

La méthode basée sur les pseudopotentiels que nous emploierons dans cette thèse est appelée "projector augmented wave" (PAW). C'est une généralisation des méthodes pseudopotentiels et LAPW historiquement introduite par Blöch en 1994 [179], qui permet de calculer, avec une grande efficacité, la fonction d'onde "tous électrons" d'un système à partir du pseudopotentiel. Cette méthode va diviser l'espace de manière analogue aux méthodes APW et LAPW en deux parties : une zone dite "augmentée" ($r < r_c$, où c est équivalent au R_α défini pour la base APW) et une zone interstitielle ($r > r_c$). Dans ce formalisme, la fonction d'onde exacte ψ_{nk}^{AE} ($|\psi_{nk}^{AE}\rangle = \sum_i C_i |\phi_i^{AE}\rangle$) va être remplacée par une pseudo fonction d'onde ψ_{nk}^{PS} ($|\psi_{nk}^{PS}\rangle = \sum_i C_i^{PS} |\phi_i^{PS}\rangle$) plus commode à traiter numériquement et égale à la fonction d'onde "tous électrons" hors des zones augmentées. Les pseudo fonctions d'onde partielles ϕ_i^{PS} sont construites par transformation linéaire, de manière à ce que dans l'espace interstitiel ($r > r_c$) elles soient égales aux fonctions d'onde partielles "tous électrons" ϕ_i^{AE} , comme schématisé sur la figure 2.3. Une fois les pseudo fonctions d'onde partielles déterminées, la fonction d'onde "tous électrons" ψ_{nk}^{AE} peut être calculée grâce à l'équation suivante [179] :

$$\psi_{nk}^{AE} = \psi_{nk}^{PS} - \sum_i (|\phi_i^{PS}\rangle \langle p_i^{PS} | \psi_{nk}^{PS} \rangle) + \sum_i (|\phi_i^{AE}\rangle \langle p_i^{PS} | \psi_{nk}^{PS} \rangle) \quad (2.56)$$

où les $|p_i^{PS}\rangle$ sont des projecteurs. Les fonctions d'onde partielles "tous électrons" ϕ_i^{AE} sont calculées pour des atomes isolés. Pour plus de détails sur la transformation linéaire des fonctions d'onde partielles ϕ_i^{AE} en pseudo fonctions d'onde partielles ϕ_i^{PS} , sur les projecteurs $|p_i^{PS}\rangle$ et sur la détermination des coefficients $\langle p_i^{PS} | \psi_{nk}^{PS} \rangle$, voir les références [179, 180]. Le schéma 2.4 résume la procédure de calcul d'une fonction d'onde "tous électrons" grâce à la méthode PAW et à l'équation 2.56. La pseudo fonction d'onde globale du système ψ_{nk}^{PS} est calculée commodément grâce à des pseudo fonctions d'ondes sans nœud, puis les contributions des pseudo atomes $\sum_i (|\phi_i^{PS}\rangle \langle p_i^{PS} | \psi_{nk}^{PS} \rangle)$ dans les zones augmentées sont remplacées par les calculs "exacts" ("tous électrons") $\sum_i (|\phi_i^{AE}\rangle \langle p_i^{PS} | \psi_{nk}^{PS} \rangle)$.

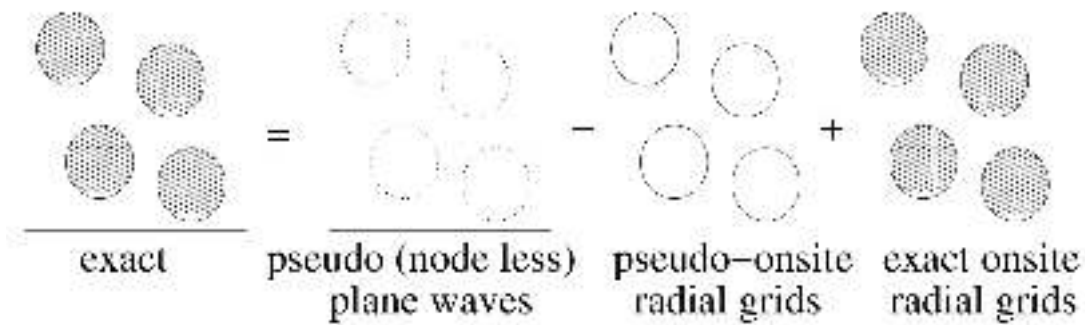


FIGURE 2.4 – Représentation schématique de la procédure de calcul d'une fonction d'onde "tous électrons" grâce à la méthode PAW. Ce schéma est issu de <https://www.vasp.at/>

Tout l'intérêt de la méthode, en plus de l'aspect pratique des fonctions d'onde employées dans l'espace interstitiel, est que les pseudopotentiels (pseudo fonctions d'onde) et les projecteurs de chaque type d'atomes sont déjà connus et tabulés. Ils seront, de plus, utilisés avec l'approximation du cœur gelé, qui suppose que les états de cœurs ne sont pas affectés par l'environnement chimique.

En pratique, il sera nécessaire de tronquer la base d'ondes planes à une énergie de coupure E_{cut} . Toutes les ondes planes d'énergie cinétique inférieure à E_{cut} seront incluses dans la base, *i.e.* : $\frac{\hbar^2}{2m_e}|\vec{K} + \vec{k}|^2 < E_{\text{cut}}$, où \vec{K} est un vecteur du réseau réciproque et \vec{k} appartient à la première zone de Brillouin. Plusieurs types de maillages sont disponibles pour répartir les vecteurs d'onde de Bloch \vec{k} dans la première zone de Brillouin. Dans cette thèse, nous utiliserons, avec le formalisme PAW, la méthode proposée par Monkhorst et Pack [181].

b) Le code VASP

Le programme de calcul Vienna *Ab initio* simulation package (VASP) [182, 183, 184] a été développé par J. Häfner *et al.* Ce logiciel propose plusieurs procédures de calcul pour l'obtention des propriétés de l'état fondamental d'un système quantique, comme par exemple l'utilisation de pseudopotentiels ultrasoux [185]. Nous ne nous en servons cependant qu'avec son formalisme basé sur la méthode PAW. VASP permet, via un protocole de résolution itératif efficace des équations de Kohn-Sham [186], le calcul des forces de Hellmann-Feynman s'exerçant sur les différents atomes et des forces globales agissant sur la maille élémentaire modélisée [182, 183]. Il est extrêmement performant pour effectuer des relaxations structurales. Un calcul VASP a pour point de départ les quatre fichiers suivants :

POSCAR : ce fichier contient toutes les données cristallographiques du système étudié, *i.e.* les paramètres de maille et les positions atomiques.

POTCAR : les projecteurs et les pseudopotentiels de tous les types d'atomes présents dans le système sont regroupés dans ce fichier.

INCAR : les divers paramètres nécessaires au calcul (paramètres de convergence, énergie de coupure E_{cut} , paramètre de relaxation, configuration magnétique initiale,...) sont tous présents dans ce fichier.

KPOINTS : ce fichier indique la méthode choisie et les paramètres pour le maillage en vecteurs d'onde de Bloch \vec{k} de la première zone de Brillouin du système.

Une fois le calcul auto-cohérent terminé, le logiciel renvoie les fichiers de sortie suivants :

OUTCAR : ce fichier contient un résumé des étapes du calcul, toutes les principales quantités qui nous intéressent (moments magnétiques atomiques, énergie de l'état fondamental, forces atomiques,...) y sont résumées pour chaque itération.

OSZICAR : il contient l'énergie de l'état fondamental calculée au cours du processus autocohérent, après chaque itération électronique et chaque itération de relaxation des positions atomiques.

CONTCAR : ce fichier contient les positions atomiques après relaxation du système.

DOSCAR : contient les densités d'états atomiques totales.

PROCAR : ce fichier contient les densités d'états atomiques par type d'orbitale.

IBZKPT : les composantes des vecteurs d'onde de Bloch \mathbf{k} y est répertoriées.

CHGCAR : ce fichier contient les densités de charge électronique.

WAVECAR : l'intégralité des fonctions d'onde calculées lors du processus autocohérent y sont stockées.

2.4 La méthode de la fonction de Green Korrington-Kohn-Rostoker

Introduites pour la première fois en 1828 par George Green en tant qu'outils permettant la résolution de problèmes d'électromagnétisme, les fonctions de Green (qui sont souvent des dis-

tributions, voir annexe B) sont régulièrement utilisées pour résoudre des équations différentielles ou des équations aux dérivées partielles. Cependant, les fonctions de Green vont particulièrement nous intéresser pour leurs propriétés intrinsèques et non pour leur rôle d'outils à la résolution d'équations. En effet, la fonction de Green d'un système électronique contient énormément d'information sur le système lui-même. Elle est définie, en physique quantique, de la façon suivante :

$$(E - H)G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.57)$$

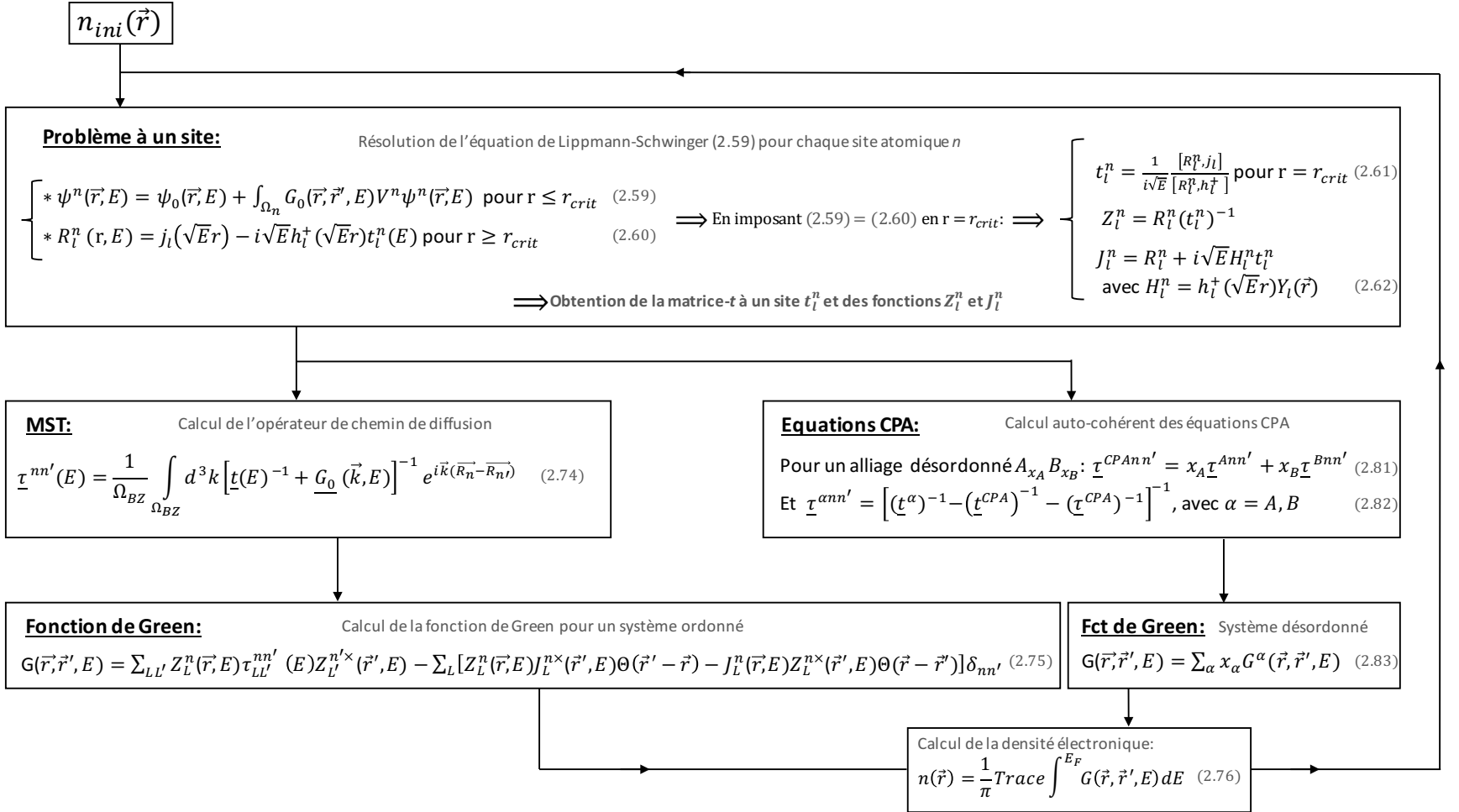
où H est l'Hamiltonien du système et E l'énergie. Une fois calculée, une simple opération sur cette fonction de Green nous permet d'obtenir par exemple la densité d'états, le diagramme de bandes ou même le moment magnétique orbital d'un atome du solide. Ces fonctions sont généralement présentées mathématiquement avec l'expression :

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_i \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_i^*(\vec{r}')}{E_i - E + i0^+} \quad (2.58)$$

où les $\psi_i(\vec{r})$ sont les fonctions d'onde à 1 électron d'énergie E_i du système. Cette formulation ne sera cependant pas employée pour calculer la fonction de Green dans les codes de calcul utilisés durant cette thèse, car elle implique que nous connaissons déjà les fonctions d'onde et les énergies du solide que nous étudions. Cette section va présenter la méthode de la fonction de Green Korringa-Kohn-Rostoker (où KKR-GF, que nous abrègerons en KKR par la suite) qui permet de calculer la fonction de Green d'un système de fermions en interaction sans avoir préalablement calculé ses fonctions d'ondes $\psi_i(\vec{r})$ et ses énergies E_i . Ce formalisme est extrêmement flexible et nous autorise, entre autres, l'implémentation d'approximations permettant d'étudier des alliages désordonnés ou de calculer des paramètres caractéristiques du comportement dynamique, comme par exemple le coefficient d'amortissement de Gilbert.

Nous allons donc, dans cette section, décrire les 3 principales étapes d'un cycle KKR, ainsi que l'approximation du potentiel cohérent (CPA pour *coherent potential approximation*) qui nous permet de modéliser des alliages désordonnés. La trame suivie pour expliquer la méthode, ainsi que les notations employées, sont tirées de la publication [187] liée au code SPRKKR que nous avons utilisé durant cette thèse, il sera présenté en section 2.4.6. Les équations sur lesquelles repose le calcul de la fonction de Green seront formulées en unités atomiques : $\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$. Le déroulement d'un calcul de type KKR est schématisé sur la figure 2.5.

FIGURE 2.5 – Déroulement d'un calcul de structure électronique effectué avec un formalisme KKR.



2.4.1 Problème à un site

La première étape de toute procédure KKR consiste à résoudre le problème à un site. Après avoir choisi une division de la cellule élémentaire (*Atomic sphere approximation*, *muffin-tin*, Wigner-Seitz-construction) et un formalisme pour décrire l'Hamiltonien (scalaire ou relativiste), nous allons calculer les solutions de diffusion dépendantes de l'énergie $\psi^n(\vec{r}, E)$ de chacun des sites n non-équivalents. Ces solutions décrivent la diffusion des électrons du cristal par les différents sites atomiques du système. Les calculs seront faits indépendamment pour chacun des sites atomiques et seul le puit de potentiel isolé $V^n(\vec{r})$ du site en question sera considéré. Ce potentiel scalaire isolé étant celui de l'Hamiltonien préalablement choisi, il sera calculé à partir de la densité électronique du système $n(\vec{r})$, dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle de densité et avec la fonctionnelle de notre choix : GGA, LDA, LDA+ U . A cause de ce potentiel, les calculs KKR devront être effectués de manière auto-cohérente : nous partons d'une densité de départ $n_{ini}(\vec{r})$ afin de calculer le potentiel initial $V_{ini}^n(\vec{r})$ et de lancer le cycle KKR. Cette densité sera recalculée à la fin de chaque itération et utilisée pour calculer le potentiel isolé $V^n(\vec{r})$ servant à amorcer l'itération suivante. Les cycles vont se succéder ainsi jusqu'à ce que la densité de départ soit égale à la densité d'arrivée.

Les fonctions d'onde $\psi^n(\vec{r}, E)$ sont habituellement obtenues grâce à l'équation de Lippmann-Schwinger [188], qui n'est autre que la forme intégrale de l'équation de Schrödinger :

$$\psi^n(\vec{r}, E) = \psi_0(\vec{r}, E) + \int_{\Omega_n} d^3\vec{r}' G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) \times V^n(\vec{r}) \psi^n(\vec{r}, E) \quad (2.59)$$

où $\psi_0(\vec{r}, E)$ est la fonction d'onde d'un électron libre (ou non-perturbé, *i.e* pour $V^n(\vec{r}) = 0$) et $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)$, la fonction de Green correspondante : $\psi_0(\vec{r}, E) = e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) = \frac{e^{-i\sqrt{E}|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|}$. Ces calculs de fonctions d'onde sont développés sur une base d'harmoniques sphériques dans la région où le potentiel est non nul, jusqu'à une valeur maximale du nombre quantique orbital l_{max} , déterminée en amont par l'utilisateur.

Par souci de concision, nous ne détaillerons par la suite que les méthodes résultant de l'approximation des sphères atomiques (*Atomic sphere approximation* : ASA). Le code que nous utilisons pour nos calculs KKR est en effet basé sur cette simplification du problème, où le potentiel $V^n(\vec{r})$, nul en dehors du rayon critique r_{crit} définissant les limites de la sphère atomique, est considéré sphérique. Dans l'approximation ASA, le rayon des sphères atomiques est tel que le volume occupé par ces sphères est égal au volume du cristal (il y a donc un léger recouvrement des sphères). Un paragraphe sera tout de même consacré aux solutions du problème lorsque le potentiel est asphérique (*full potential approximation*).

a) Approximation des sphères atomiques

Dans le cadre de l'approximation des sphères atomiques, les solutions de l'équation (2.59) ont un moment angulaire $L = (l, m)$ pur. On peut donc décomposer la fonction d'onde en produit d'une partie radiale $R_l^n(r, E)$ et d'une harmonique sphérique $Y_L(\vec{r})$, de la façon suivante : $\psi_L^n(\vec{r}, E) = R_l^n(r, E) Y_L(\vec{r})$. La réécriture, en termes de fonctions sphériques, de la fonction de Green d'un électron libre $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)$ (expression valide en dehors de la sphère atomique, lorsque $V^n(\vec{r}) = 0$ pour $r \geq r_{crit}$) aboutit à l'expression (2.60) pour la partie radiale de la fonction d'onde [189]. Cette expression dicte une condition de continuité aux limites de la sphère atomique :

$$R_l^n(r, E) = j_l(\sqrt{E}r) - i\sqrt{E}h_l^+(\sqrt{E}r)t_l^n(E) \quad (2.60)$$

où j_l est la fonction de Bessel sphérique et h_l^+ celle de Hankel.

La continuité de la fonction d'onde radiale entre les deux régions de la maille (région avec et région sans potentiel) est donc imposée dans l'équation (2.60) par la matrice t à un site : $t_l^n(E)$. Cette dernière joue un rôle primordial dans cette méthode, car elle représente le caractère diffuseur du potentiel $V^n(\vec{r})$ décrivant le site atomique n . Dans l'approximation ASA, on peut l'exprimer de la façon suivante [190, 191] :

$$t_l^n(E) = \frac{1}{i\sqrt{E}} \frac{[R_l^n, j_l]}{[R_l^n, h_l^+]} \quad (2.61)$$

où $[f, g]$ est l'opérateur Wronskien ($[f, g] = fg' - gf'$) calculé en $r = r_{crit}$. L'inhomogénéité de l'équation différentielle (2.57) nous impose cependant d'introduire un jeu de solutions supplémentaires afin de pouvoir représenter la fonction de Green $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ du site atomique considéré. Un calcul analogue à celui ayant abouti à l'expression (2.60) va être effectué et va conduire à un jeu de solutions $H_L^n(\vec{r}, E)$ dites irrégulières. Ce jeu de solutions remplit les conditions de continuité au bord de la sphère atomique non assurées par les $R_l^n(r, E)$ et s'écrit $H_L^n(\vec{r}, E) = H_l^n(r, E)Y_L(\vec{r})$ avec :

$$H_l^n(r, E) = h_l^+(\sqrt{E}r) \quad (2.62)$$

lorsque $r \geq r_{crit}$. La fonction de Green à un site $G_{SS}^n(\vec{r}, \vec{r}', E)$ (SS : *Single Site*) peut à présent s'exprimer avec le jeu de fonctions normalisées $\{R_l^n, H_l^n\}$ de la façon suivante :

$$G_{SS}^n(\vec{r}, \vec{r}', E) = -i\sqrt{E} \sum_L R_L^n(\vec{r}_{<}, E) H_L^n(\vec{r}_{>}, E) \quad (2.63)$$

où $\vec{r}_{<} = \min(|\vec{r}|, |\vec{r}'|)$ et $\vec{r}_{>} = \max(|\vec{r}|, |\vec{r}'|)$.

Dans la pratique, nous allons cependant utiliser un jeu alternatif de fonctions $\{Z_l^n, J_l^n\}$, totalement équivalent au précédent, mais ayant le mérite d'avoir un comportement régulier à l'origine. Ce jeu de fonctions est déterminé par les conditions aux limites sur la sphère atomique, imposées par les fonctions suivantes lorsque $r \geq r_{crit}$:

$$Z_l^n(r, E) = j_l(\sqrt{E}r) t_l^n(E)^{-1} - i\sqrt{E} h_l^+(\sqrt{E}r) \quad (2.64)$$

et

$$J_l^n(r, E) = j_l(\sqrt{E}r) \quad (2.65)$$

Le passage d'un jeu de fonctions à l'autre s'effectue simplement via les relations suivantes : $Z_l^n = R_l^n(t_l^n)^{-1}$ et $J_l^n = R_l^n + i\sqrt{E} H_l^n t_l^n$.

b) Potentiel atomique non-sphérique

Nous allons, dans ce paragraphe, considérer des potentiels non-sphériques (ou *full-potentials*) centrés sur les noyaux atomiques. Le potentiel d'un des sites va pouvoir s'exprimer par un développement sur les harmoniques sphériques :

$$V^n(\vec{r}) = \sum_L^{l_{max}} V_L^n(r) Y_L(\vec{r}) \quad (2.66)$$

où $L = (l, m) \neq (0, 0)$, le cas particulier $L = (0, 0)$ étant celui de l'approximation des sphères atomiques (ASA). Ce type de potentiels va induire un couplage des moments angulaires, annihilant la possibilité d'exprimer la fonction d'onde du site comme le simple produit d'une

partie radiale et d'une harmonique sphérique. Dorénavant, la fonction d'onde à un site s'écrira de la façon suivante :

$$\psi_L^n(\vec{r}, E) = \sum_{L'}^{l_{max}} R_{L'L}^n(r, E) Y_{L'}(\vec{r}) \quad (2.67)$$

La fonction d'onde radiale partielle $R_{L'L}^n(r, E)$ peut être calculée par la résolution d'un système d'équations différentielles couplées, ou par l'utilisation d'un développement en série de Born. Cette dernière méthode est particulièrement efficace, puisqu'elle part du système décrit avec un potentiel sphérique et rajoute les contributions non-sphériques de manière itérative.

Une fois que la fonction d'onde radiale a été calculée, la matrice t (c'est à dire la matrice $t_{LL'}^n(E)$) peut être déterminée grâce aux conditions de continuité au bord de la région atomique. Le jeu de fonctions $\{Z_l^n, J_l^n\}$ est ensuite calculé de manière analogue au cas de l'approximation ASA.

Le problème à un site n'impose pas de restriction sur la complexité du potentiel et de l'Hamiltonien choisi. Nous pouvons donc, par exemple, le résoudre de manière relativiste, ou avec un potentiel non-local issu de l'approximation LDA+ U si un problème l'impose. Toute l'information relative aux sphères atomiques est contenue aussi bien dans les fonctions d'onde régulières et irrégulières que dans la matrice t à un site : ces dernières reflètent donc la complexité de l'Hamiltonien et du potentiel choisi. Les solutions à un site obtenues via ces méthodes sophistiquées peuvent servir de base à des méthodes variationnelles de détermination de l'énergie du système (LAPW, *Augmented Spherical Wave* : ASW, *linearised muffin tin orbital* : LMTO) ; en pratique, cette option est cependant rarement employée. Dans la plupart des cas, les calculs à un site sont effectués pour un potentiel sphérique simple et les effets complexes sont ajoutés durant une étape variationnelle.

2.4.2 Théorie des diffusions multiples

La résolution du problème à un site nous amène à la seconde étape d'un processus KKR-GF : le problème des diffusions multiples. Ce problème peut être élégamment résolu grâce à l'utilisation de l'opérateur de chemin de diffusion $\tau^{nn'}$, introduit par Györfy et Stott [192]. Ce dernier transforme une onde électronique arrivant sur le site n' en une onde électronique sortant du site n , en prenant en compte de manière auto-cohérente tous les événements de diffusion possibles.

Nous étudierons dans un premier temps les systèmes de taille finie afin de nous familiariser avec les outils employés par le formalisme de la théorie des diffusions multiples. Enfin, dans un second temps, nous analyserons les systèmes périodiques infinis qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse.

a) Systèmes finis et formulation dans l'espace réel

Le problème à un site peut être abordé via l'équation de Lippmann-Schwinger (2.59) comme dans la section 2.4.1, mais également en termes de fonction de Green à un site $G^n(\vec{r}, \vec{r}', E)$, grâce à l'équation de Dyson associée à cette fonction. Pour plus de détails sur l'équation de Dyson, nous vous renvoyons à l'annexe B où sa dérivation depuis la définition de la fonction de Green d'un Hamiltonien est détaillée. L'équation de Dyson à un site, pour le site n , s'écrit [189, 193, 194] :

$$\hat{G}^n(E) = \hat{G}_0(E) + \hat{G}_0(E) \hat{V}^n \hat{G}^n(E) \quad (2.68)$$

où \hat{V}^n est toujours le potentiel isolé du site n et $\hat{G}_0(E)$ la fonction de Green non perturbée, *i.e* pour $\hat{V}^n = 0$. Nous pouvons relier la matrice t à un site $t_l^n(E)$ calculée en amont, à l'opérateur de matrice t à un site associé $\hat{t}^n(E)$. Ce dernier nous permet de réécrire l'équation de Dyson et d'exprimer la fonction de Green à un site de la façon suivante [189, 193, 194] :

$$\hat{G}^n(E) = \hat{G}_0(E) + \hat{G}_0(E)\hat{t}^n(E)\hat{G}_0(E) \quad (2.69)$$

Nous pouvons étendre le raisonnement au système total, constitué de l'ensemble des sites atomiques. De manière analogue, lorsque nous travaillons avec un tableau de diffusion, la fonction de Green de l'objet d'étude peut s'écrire :

$$\hat{G}(E) = \hat{G}_0(E) + \hat{G}_0(E)\hat{V}\hat{G}(E) = \hat{G}_0(E) + \hat{G}_0(E)\hat{T}(E)\hat{G}_0(E) \quad (2.70)$$

Nous pouvons décomposer tous les phénomènes de diffusion en une succession de diffusions à un site séparées par des propagations libres. Les phénomènes de diffusion à un site sont caractérisés par les opérateurs de matrice t à un site $\hat{t}^n(E)$ et ceux de propagation libre par l'opérateur de la fonction de Green non perturbée $\hat{G}_0(E)$. L'opérateur de matrice t global $\hat{T}(E)$ peut aussi être décomposé de la sorte. En utilisant l'opérateur de chemin de diffusion $\hat{\tau}^{nn'}$ introduit par Györfy et Stott [192], nous pouvons écrire :

$$\hat{T}(E) = \sum_{nn'} \hat{\tau}^{nn'}(E) \quad (2.71)$$

où $\hat{\tau}^{nn'}(E)$ transforme une onde électronique arrivant sur le site n' en une onde électronique sortant du site n , en prenant en compte de manière auto-cohérente tous les événements de diffusion possibles. En reprenant la décomposition en termes de moments angulaires de la sous-section 2.4.1, nous imposons à l'opérateur matriciel $\hat{\tau}^{nn'}(E)$ l'équation du mouvement suivante :

$$\underline{\tau}^{nn'}(E) = \underline{t}^n(E)\delta_{nn'} + \underline{t}^n(E) \sum_{k \neq n} \underline{G}_0^{nk}(E) \underline{\tau}^{kn'}(E) \quad (2.72)$$

Les lettres ont été soulignées pour indiquer que ce sont des matrices écrites en termes de nombres quantiques orbital et magnétique : $(\underline{\tau}^{nn'})_{LL'} = \tau_{LL'}^{nn'}$. Pour un système fini, l'équation précédente peut se résoudre simplement par une inversion de matrice [195] :

$$\underline{\tau}(E) = [\underline{t}(E)^{-1} + \underline{G}_0(E)]^{-1} \quad (2.73)$$

où les éléments des matrices $\underline{\tau}$, \underline{t} et \underline{G}_0 sont donnés par : $[\underline{\tau}]_{nn'} = \tau^{nn'}$, $[\underline{G}_0]_{nn'} = G_0^{nn'}$ et $[\underline{t}]_{nn'} = t^n \delta_{nn'}$. Nous nommerons par la suite $\underline{M}(E) = [\underline{t}(E)^{-1} + \underline{G}_0(E)]$ la matrice KKR dans l'espace réel. La dimension des diverses matrices (et donc le temps de calculs) est bien entendu liée à la valeur maximale du nombre quantique orbital, l_{max} , choisie lors de la résolution du problème à un site et au nombre de sites atomiques présents dans le système. L'opérateur de chemin de diffusion est calculé jusqu'à une valeur maximale du nombre quantique orbital l , définie par l'utilisateur. Le calcul de \underline{G}_0 peut être facilement réalisé à partir d'expressions analytiques, tant que l'Hamiltonien n'est pas traité dans un formalisme purement relativiste. Dans ce dernier cas, le calcul de \underline{G}_0 peut être effectué via une transformation de Clebsch-Gordan [196], à partir de son analogue scalaire.

b) Systèmes périodiques et espace réciproque

Pour les systèmes périodiques tridimensionnels qui nous intéressent, une transformation de Fourier de l'équation (2.72) va nous permettre de résoudre exactement le problème des diffusions multiples [189, 194], conduisant à l'expression suivante de l'**opérateur de chemin de diffusion** :

$$\underline{\tau}^{nn'}(E) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{\Omega_{BZ}} d^3k [\underline{t}(E)^{-1} + \underline{G}_0(\vec{k}, E)]^{-1} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})} \quad (2.74)$$

où $\underline{G}_0(\vec{k}, E)$ est la transformée de Fourier de la matrice des constantes de structure, exprimée dans l'espace réel par $\underline{G}_0(E)$. Encore une fois, l'opérateur de chemin de diffusion est calculé jusqu'à une valeur maximale du nombre quantique orbital l , définie par l'utilisateur. Comme pour les systèmes finis, si l'on a choisi de traiter l'Hamiltonien dans un cadre totalement relativiste, $\underline{G}_0(\vec{k}, E)$ peut être calculé à partir de l'Hamiltonien non-relativiste grâce à une transformation de Clebsch-Gordan.

2.4.3 Fonction de Green retardée à un électron

Une fois les deux étapes précédentes accomplies, la fonction de Green retardée à un électron peut s'écrire :

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}', E) = & \sum_{LL'} Z_L^n(\vec{r}, E) \tau_{LL'}^{nn'}(E) Z_{L'}^{n'\times}(\vec{r}', E) \\ & - \sum_L [Z_L^n(\vec{r}, E) J_L^{n\times}(\vec{r}', E) \Theta(\vec{r}' - \vec{r}) + \\ & J_L^n(\vec{r}, E) Z_L^{n\times}(\vec{r}', E) \Theta(\vec{r} - \vec{r}')] \delta_{nn'} \end{aligned} \quad (2.75)$$

où \vec{r} et \vec{r}' se trouvent respectivement dans les sphères atomiques n et n' . Le signe " \times " désigne quant à lui une solution *left-hand side*¹. Dans le cadre de calculs purement relativistes, la fonction de Green est une fonction matricielle 4×4 . Lors de calculs tenant compte explicitement du spin mais de manière non-relativiste, la fonction de Green déterminée est une fonction matricielle 2×2 . Une fois la fonction de Green du système calculée, nous pouvons obtenir la **densité électronique** grâce à l'expression :

$$n(\vec{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Trace} \int_{E_F}^{E_F} dE G(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (2.76)$$

Cette densité nous servira à calculer une nouvelle valeur des potentiels isolés $V^n(\vec{r})$ des n sites, afin de lancer l'itération suivante du cycle KKR.

Une fois le cycle auto-cohérent terminé et la fonction de Green définitive calculée, de nombreuses propriétés du système sont accessibles simplement à partir de cette dernière. La **densité d'états** s'écrit par exemple :

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Trace} \int_{\Omega_n} d^3\vec{r} G(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (2.77)$$

1. Les solutions *right-hand side* sont les solutions de l'équation $(E - \hat{H})|Z\rangle = 0$ la où les solutions *left-hand side* sont les solutions de l'équation $\langle Z^\times | (E - \hat{H}) = 0$. Une solution *left-hand side* peut donc être vue comme l'hermitien conjugué de la solution *right-hand side* de l'équation adjointe $(E^* - \hat{H}^\dagger)|Z^\times\rangle = 0$ [197].

Nous pouvons aussi, par exemple, extraire de cette fonction les **moments magnétiques orbitaux et de spin** :

$$\mu_{spin} = -\frac{\mu_B}{\pi} \text{Trace} \int^{E_F} dE \int_V d^3\vec{r} \beta \sigma_z G(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (2.78)$$

$$\mu_{orb} = -\frac{\mu_B}{\pi} \text{Trace} \int^{E_F} dE \int_V d^3\vec{r} \beta l_z G(\vec{r}, \vec{r}, E) \quad (2.79)$$

Si l'on souhaite avoir plus de détails sur la structure électronique, nous pouvons calculer la **densité d'états résolue en vecteur d'onde de Bloch** \vec{k} : il s'agit de la fonction spectrale de Bloch (où *Bloch spectral function* : BSF) $A_B(\vec{k}, E)$ [198]. Pour un solide parfaitement ordonné, la BSF est équivalente à la structure de bandes, comme illustré en Figure. 2.7.a. Elle est donnée par :

$$A_B(\vec{k}, E) = -\frac{1}{\pi N} \text{Trace} \sum_{n,n'}^N e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})} \int_{\Omega} d^3r G(\vec{r} + \vec{R}_n, \vec{r} + \vec{R}_{n'}, E) \quad (2.80)$$

Un calcul de type KKR donne accès à toutes les données physiques qu'une autre méthode de calcul de structure électronique pourrait nous fournir. Il est d'ailleurs tout à fait possible de calculer la fonction de Green d'un système à partir des fonctions propres $\phi_{j\vec{k}}(\vec{r})$ et des valeurs propres $E_{j\vec{k}}$ obtenues de manière plus conventionnelle, en raisonnant avec des états de Bloch et une base LAPW par exemple. Cependant, l'utilisation des fonctions de Green à la base de nos calculs présente de nombreux avantages. Outre les avantages techniques et numériques [199], l'utilisation de ces fonctions a surtout le mérite de nous permettre de travailler avec l'équation de Dyson. Une des applications majeures de cette équation, dans le cadre de la présente thèse, est le traitement du désordre chimique dans un solide périodique. Le formalisme sur lequel s'appuie la méthode KKR nous autorise en effet à gérer le désordre de manière élégante, sans avoir recours à la technique des supercellules, pour lesquelles le désordre ne serait pas parfaitement décrit. La sous-section suivante est donc naturellement consacrée à la prise en compte du désordre chimique dans les solides périodiques, grâce à l'approximation du potentiel cohérent.

2.4.4 Traitement du désordre chimique : approximation du potentiel cohérent

L'étude de phénomènes liés au désordre dans un cristal est extrêmement complexe à prendre en compte avec les méthodes "conventionnelles" de calcul de la structure électronique. En effet, quel que soit le type de désordre mis en jeu (chimique, de spin, thermique), l'implémentation de ce dernier dans un modèle physique va détruire les symétries du cristal et donc rendre délicate l'utilisation des méthodes de calcul de la structure électronique habituelles. Des solutions plus ou moins efficaces ont été trouvées au cours du temps pour pallier cette difficulté :

L'approximation du crystal virtuel : L'approximation du crystal virtuel (*Virtual Crystal Approximation* [200]) restaure les symétries d'un alliage binaire $A_{x_A}B_{x_B}$ désordonné en remplaçant chaque atome du système par un atome fictif, dont le numéro atomique est la moyenne des numéros atomiques des atomes A et B de l'alliage : $\bar{Z} = x_A Z_A + x_B Z_B$. Cette méthode donne des résultats jugés satisfaisant lorsque les deux espèces chimiques sont directement voisines dans le tableau périodique.

L'utilisation de supercellules : le désordre est simulé par le biais de plusieurs supercellules élargies, disposant de configurations atomiques différentes, mais partageant la même composition. Les résultats obtenus pour les différentes configurations sont ensuite moyennés pour représenter ceux de l'état désordonné.

Ces méthodes restent cependant globalement insatisfaisantes. La première peine à effectuer des descriptions réalistes d'alliages, à cause de la perte des propriétés des atomes individuels. La seconde nécessite de redoubler d'efforts numériques et impose des restrictions sur la stœchiométrie et sur la taille des supercellules qui deviennent grandes si l'on veut correctement décrire le désordre. La modélisation du désordre via une moyenne des configurations, lorsqu'on calcule la fonction de Green dans le cadre de la théorie des diffusions multiples, est par contre bien plus facile à réaliser. Nous allons présenter ici la succession d'idées ayant conduit à l'approximation du potentiel cohérent que nous avons utilisé dans cette thèse et qui a permis de modéliser avec succès un grand nombre d'alliages désordonnés, pour des coûts calculatoires relativement faibles.

Par souci de simplicité, les corrélations entre sites atomiques voisins vont être négligées. Une distribution aléatoire des composants de l'alliage est prise en compte, avec pour restriction la composition chimique de ce dernier. C'est dans ce contexte que Korringa [201] et Beeby [202] ont proposé une matrice t à un site \underline{t}^{ATA} (*average t-matrix approximation*) afin de modéliser l'alliage désordonné $A_{x_A}B_{x_B}$. Cette matrice est définie comme la moyenne des matrices- t à un site des éléments de l'alliage, pondérées par leur concentration : $\underline{t}^{ATA} = x_A \underline{t}^A + x_B \underline{t}^B$. Cette approximation souffre cependant d'un défaut majeur : elle ne garantit pas le caractère positif de la densité d'états pour les énergies réelles. Cette incohérence a été mathématiquement résolue en 1967, grâce à l'introduction par Soven de l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [203].



FIGURE 2.6 – Illustration du milieu CPA, pour un alliage désordonné $A_{x_A}B_{x_B}$

Cette approximation fait intervenir un environnement auxiliaire CPA, construit en imposant que l'immersion d'un des atomes de l'alliage dans le milieu construit par la CPA doive reproduire, dans la moyenne de la concentration de l'atome, les propriétés de l'environnement CPA. La figure 2.6 devrait clarifier ces propos. Nous pouvons définir mathématiquement la CPA de la façon suivante :

$$x_A \underline{\tau}^{Ann'} + x_B \underline{\tau}^{Bnn'} = \underline{\tau}^{CPAnn'} \quad (2.81)$$

où, toujours dans le cadre de sites atomiques indépendants, nous pouvons écrire :

$$\underline{\tau}^{\alpha nn'} = [(\underline{t}^\alpha)^{-1} - (\underline{t}^{CPA})^{-1} - (\underline{\tau}^{CPA})^{-1}]^{-1}, \alpha = A, B \quad (2.82)$$

L'équation (2.82) est tirée d'un formalisme plus vaste, reposant sur la transformation de l'équation de Dyson en une formule algébrique pour les opérateurs de diffusion τ , nous permettant de traiter l'immersion d'un agrégat d'atomes dans un système hôte parfait. Dans le cas présent, l'hôte est le milieu CPA et l'agrégat un unique atome central. L'équation (2.81) impose implicitement une condition sur la matrice t à un site \underline{t}^{CPA} , via l'équation (2.82). Cependant, \underline{t}^{CPA} est nécessaire pour calculer l'opérateur de diffusion $\underline{\tau}^{CPAnn'}$ (par exemple avec l'équation (2.74)) présent dans l'équation (2.81). Ces équations doivent donc être résolues de manière auto-cohérente, en commençant avec une matrice initiale $\underline{t}_{depart}^{CPA}$; souvent, \underline{t}^{ATA} sera choisie comme matrice- t à un site de départ. Plusieurs algorithmes existent pour résoudre les équations CPA ; ces calculs sont maintenant bien maîtrisés [204, 205].

Une fois les équations CPA résolues, nous pouvons écrire la fonction de Green de l'alliage

désordonné dans le formalisme KKR-CPA, grâce à la moyenne pondérée par les concentrations suivantes :

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_{\alpha} x_{\alpha} G^{\alpha}(\vec{r}, \vec{r}', E) \quad (2.83)$$

où $G^{\alpha}(\vec{r}, \vec{r}', E)$ est obtenue grâce aux $\tau^{\alpha nn}$ et aux fonctions d'onde spécifiques Z^{α} et J^{α} . En regardant l'équation (2.83), on peut constater que l'information spécifique aux différents composants de l'alliage est conservée dans la moyenne. Ce dernier point nous permet de tisser un lien entre la méthode KKR-CPA présentée ici et les techniques expérimentales sensibles aux espèces chimiques présentes dans l'objet d'étude, comme la résonance magnétique nucléaire (NMR) ou la spectroscopie d'absorption de rayons X.

Il est important de noter que le désordre va rendre diffuses les lignes des fonctions spectrales de Bloch, éloignant ces dernières des relations de dispersion (structure de bandes) $E_{\vec{k}}$ obtenues pour des solides ordonnés, comme montré en Fig. 2.7. Cela implique, entre autres, que \vec{k} n'est plus un bon nombre quantique dans l'étude des solides désordonnés.

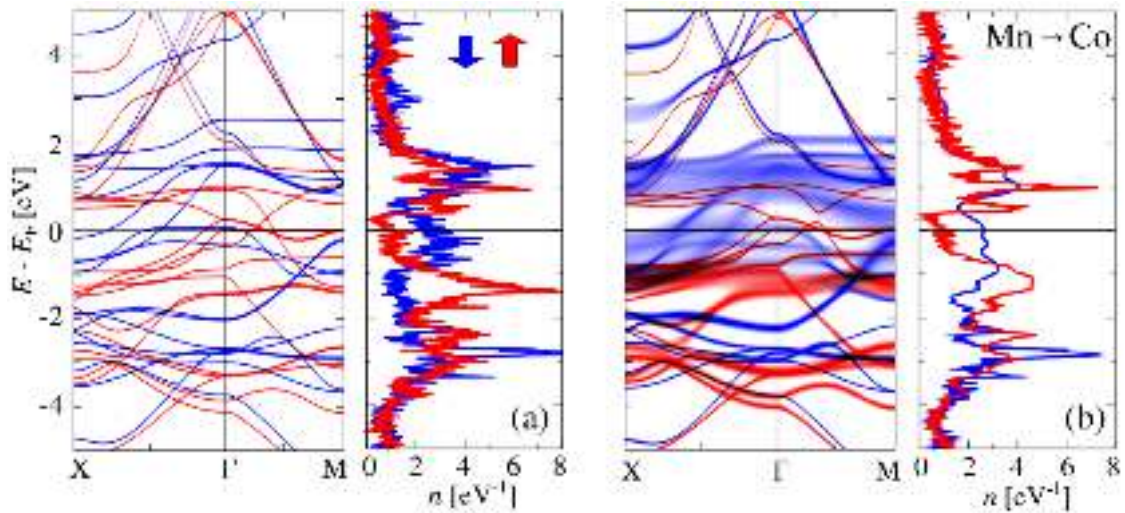


FIGURE 2.7 – Bloch spectral function et densité d'états projetée en spin (rouge : spin majoritaire, bleu : spin minoritaire) de : a) l'alliage d'Heusler ordonné MnGaMnMn ; b) l'alliage d'Heusler partiellement désordonné MnGaMn[Mn_{0.5}Co_{0.5}], où le désordre a été traité grâce à l'approximation du potentiel cohérent. Graphes issus de la Ref [206].

Forte de nombreux succès dans l'étude de phénomènes physiques dus au désordre [207, 208, 209], l'approximation CPA a tout de même donné naissance à des méthodes plus sophistiquées, cherchant, entre autres, à inclure les effets à courte portée oubliés dans l'approximation à un site du CPA. Dans ces nouvelles méthodes, nous pouvons par exemple citer l'approximation du potentiel cohérent non local ou NL-CPA [210, 211] ; inspirée des méthodes à N-corps, cette méthode va non pas immerger un atome dans un milieu CPA mais des agrégats d'atomes dans un milieu NL-CPA. Cette méthode très prometteuse a déjà de nombreuses applications décrites dans la littérature et ouvre la voie à de nouveaux développements théoriques [212, 213, 214].

2.4.5 Formule de Lloyd

Cette formule dérivée originellement par Lloyd [215], est fréquemment employée pour assurer une description correcte de la structure électronique de cristaux dont le niveau de Fermi est

situé au voisinage d'une bande interdite, dans le formalisme KKR basé sur les fonctions de Green [216, 217, 218].

Comme expliqué dans la référence [219], la méthode KKR basée sur les fonctions de Green requiert la troncation du développement des matrices t à un site et de la fonction de Green du système sur une base d'harmoniques sphériques. Cela revient à considérer une valeur maximum du nombre quantique orbital l_{max} . La troncation, pour les matrices t , à un site n'est généralement pas problématique. Cette approximation numérique converge assez vite avec l et donne une erreur qui est, dans la plupart des cas, contre-balançée par celles dues aux autres approximations numériques nécessaires, comme le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Nous ne nous en préoccupons donc pas pour la suite.

La troncation à l_{max} est néanmoins plus problématique pour le calcul de la fonction de Green du système, grâce à la théorie des diffusions multiples. La densité électronique est souvent incorrectement normalisée à cause de cette troncation, car des contributions des moments angulaires plus élevés sont nécessaires. Le faible excès ou défaut de charge qui en résulte est compensé, dans les systèmes métalliques, par une légère variation du niveau de Fermi. Cette variation est la plupart du temps faible et négligeable. Dans les systèmes semi-conducteurs ou isolants, par contre, la charge ne peut pas être corrigée par une variation faible du niveau de Fermi dans la bande interdite. L'algorithme va donc placer le niveau de Fermi soit au maximum de la bande de valence, soit au minimum de la bande de conduction. Ce problème de normalisation de charge conduit donc inévitablement à des erreurs qualitatives majeures : il transforme les systèmes isolants ou semi-conducteurs en métaux.

La formule de Lloyd a donc été suggérée comme solution [215]. Après un travail d'optimisation du processus présenté dans les références [220, 221, 219], cette formule permet dorénavant, par une sommation implicite, une normalisation de la charge extrêmement précise. En plus de calculer correctement la position de l'énergie de Fermi, elle autorise aussi la correction d'autres problèmes inhérents au formalisme KKR, permettant par exemple de retrouver un moment magnétique de spin par formule unité entier dans les composés demi-métalliques, ou d'aligner correctement les bandes des états du Fe et du Si dans des multi-couches [219].

La formule de Lloyd a cependant le défaut, dans sa formulation actuelle, d'être extrêmement coûteuse en termes de temps de calcul pour des systèmes de taille conséquente. Un comparatif des temps de calcul tenant compte ou pas de la formule de Lloyd (et présentant de nouveaux algorithmes, pas encore disponibles dans le code SPRKKR que nous employons) est présent dans la référence [222].

2.4.6 Le code SPRKKR

a) Généralités

Le code SPRKKR (Spin-Polarised Relativistic KKR) [223, 187], employé durant cette thèse, est un programme développé à Munich par le groupe du Prof. Dr. H. Ebert. Il est écrit en FORTRAN 77 et permettant de calculer les propriétés de solides cristallins (en 2 ou 3 dimensions) grâce au formalisme KKR décrit en amont. Ce code calcule la structure électronique dans l'approximation des sphères atomiques de manière purement relativiste (ou relativiste scalaire) et peut, entre autres, traiter les systèmes chimiquement désordonnés grâce aux approximations CPA et NL-CPA.

Le protocole de calcul des propriétés physiques est strictement identique à celui décrit tout au long de la section 2.4. Les équations sont cependant plus complexes à cause du caractère relativiste du code. Plus formellement, la méthode implémentée dans le code est basée sur l'Hamiltonien de

Dirac suivant :

$$\left[\frac{\hbar}{i}c\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} + \beta mc^2 + V_{eff}(\vec{r}) + \beta \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{eff}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.84)$$

où

$$\vec{B}_{eff}(\vec{r}) = \vec{B}_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_{xc}[n(\vec{r}), \vec{m}(\vec{r})]}{\partial \vec{m}(\vec{r})} \quad (2.85)$$

$n(\vec{r})$ est la densité électronique, $\vec{m}(\vec{r})$ l'aimantation et $E_{xc}[n(\vec{r}), \vec{m}(\vec{r})]$ l'énergie d'échange-corrélation. Le potentiel et le champ magnétique dépendants du spin $V_{eff}(\vec{r})$ et $\vec{B}_{eff}(\vec{r})$ sont calculés de manière relativiste grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité. Une fois ces potentiels et champs obtenus pour chacun des atomes du système, le problème à un site, impliquant ici l'équation de Dirac, est résolu. Par souci de simplicité, l'équation n'est pas résolue pour chaque direction possible du champ magnétique $\vec{B}_{eff}(\vec{r})$, mais seulement pour $\vec{B}_{eff}(\vec{r}) = B_{eff}(r)\vec{e}_z$. L'ansatz suivant est employé dans la résolution du problème à un site [224] :

$$\psi_\nu = \sum_{\Lambda} \psi_{\Lambda\nu} \quad (2.86)$$

avec :

$$\psi_{\Lambda\nu}(\vec{r}, E) = \begin{pmatrix} g_{\Lambda\nu}(r, E)\chi_{\Lambda}(\hat{r}) \\ if_{\Lambda\nu}(r, E)\chi_{-\Lambda}(\hat{r}) \end{pmatrix} \quad (2.87)$$

g et f étant respectivement nommées grande et petite composantes. Les $\chi_{\Lambda}(\hat{r})$ sont les fonctions spin-orbitales, qui peuvent dans le cas présent, s'exprimer comme [225] :

$$\chi_{\Lambda}(\hat{r}) = \sum_{m_s} C_{\Lambda}^{m_s} Y_l^{\mu-m_s}(\hat{r}) \chi_{m_s} \quad (2.88)$$

où les $C_{\Lambda}^{m_s}$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan, $Y_l^{\mu-m_s}(\hat{r})$ les harmoniques sphériques complexes et χ_{m_s} les fonctions de spin de Pauli. Les nombres quantiques mis en jeu ici sont : μ , le nombre quantique relativiste de spin-orbite et κ , le nombre quantique magnétique. La notation abrégée suivante a été adoptée $\Lambda = (\kappa, \mu)$ et $-\Lambda = (-\kappa, \mu)$. En utilisant les fonctions d'onde radiales auxiliaires $P_{\Lambda\nu} = rg_{\Lambda\nu}(r, E)$ et $Q_{\Lambda\nu} = rf_{\Lambda\nu}(r, E)$, nous pouvons aboutir au jeu d'équations différentielles couplées suivant [224] :

$$P'_{\Lambda\nu} = -\frac{\kappa}{r}P_{\Lambda\nu} + \left[\frac{E-V}{c^2} + 1\right]Q_{\Lambda\nu} + \frac{B}{c^2} \sum_{\Lambda'} \langle \chi_{-\Lambda} | \sigma_Z | \chi_{-\Lambda'} \rangle Q_{\Lambda'\nu} \quad (2.89)$$

$$Q'_{\Lambda\nu} = \frac{\kappa}{r}Q_{\Lambda\nu} + [E-V]P_{\Lambda\nu} + B \sum_{\Lambda'} \langle \chi_{\Lambda} | \sigma_Z | \chi_{\Lambda'} \rangle P_{\Lambda'\nu} \quad (2.90)$$

Le couplage sera, dans la pratique, restreint à $\mu' - \mu = 0$ et $l' - l = 0$. Une fois ces équations résolues, nous réécrivons la fonction d'onde ψ_{Λ} hors-site dans une base sphérique (2.91) afin de pouvoir, comme dans la sous-section 2.4.1, déterminer la matrice t à un site $t_{\Lambda\Lambda'}(E)$ en comparant la fonction d'onde intra-site à celle hors-site :

$$\psi_{\Lambda}(\vec{r}, E) = j_{\Lambda}(\vec{r}, E) + ip \sum_{\Lambda'} t_{\Lambda\Lambda'}(E) h_{\Lambda'}^+(\vec{r}, E) \quad (2.91)$$

où j_Λ est la fonction de Bessel sphérique et h_Λ^+ celle de Hankel. De là, le problème des diffusions multiples va ensuite être résolu grâce à une intégration sur la zone de Brillouin, avec le pendant relativiste de l'équation (2.74) :

$$\tau_{\Lambda\Lambda'}^{nn'}(E) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{\Omega_{BZ}} d^3k [t(E)^{-1} + \underline{G}(\vec{k}, E)]_{\Lambda\Lambda'}^{-1} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})} \quad (2.92)$$

Si du désordre est présent, la CPA sera rigoureusement introduite comme dans la sous-section 2.4.4. Finalement nous pouvons écrire la fonction de Green du système :

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}', E) &= \sum_{\Lambda\Lambda'} Z_\Lambda^n(\vec{r}, E) \tau_{\Lambda\Lambda'}^{nn'}(E) Z_{\Lambda'}^{n'\times}(\vec{r}', E) \\ &\quad - \sum_L [Z_\Lambda^n(\vec{r}, E) J_\Lambda^{n\times}(\vec{r}', E) \Theta(\vec{r}' - \vec{r}) + \\ &\quad J_\Lambda^n(\vec{r}, E) Z_\Lambda^{n\times}(\vec{r}', E) \Theta(\vec{r} - \vec{r}')] \delta_{nn'} \end{aligned} \quad (2.93)$$

où $Z_\Lambda(\vec{r}, E) = \sum_{\Lambda'} j_{\Lambda'}(p\vec{r}) t_{\Lambda\Lambda'}^{-1}(E) - ip h_\Lambda^+(p\vec{r})$ et $J_\Lambda(\vec{r}, E) = j_\Lambda(p\vec{r})$. De là nous pouvons extraire la densité de charge et l'aimantation de spin via :

$$n(\vec{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Trace} \int^{E_F} dE G(\vec{r}, \vec{r}', E) \quad (2.94)$$

$$m(\vec{r}) = -\frac{1}{\pi} \text{Trace} \int^{E_F} dE \beta \sigma_Z G(\vec{r}, \vec{r}', E) \quad (2.95)$$

Ces quantités sont nécessaires dans le calcul de V_{eff} et \vec{B}_{eff} , afin de procéder à l'étape suivante du cycle auto-cohérent. Une fois le cycle terminé on peut, bien entendu, utiliser les relations (2.77), (2.78), (2.79) et (2.80) afin d'extraire facilement des informations sur le système étudié, grâce à la fonction de Green électronique.

Le code SPRKKR est extrêmement complet. Les approximations CPA et de NL-CPA y sont implémentées et nous permettent non seulement de prendre en compte le désordre chimique, mais aussi de travailler avec des fluctuations thermiques en modélisant de petits déplacements des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre. Le code intègre aussi un formalisme de réponse linéaire nous permettant d'obtenir des valeurs caractérisant les propriétés dynamiques du système d'étude, comme le coefficient d'amortissement de Gilbert.

b) Calcul numérique du paramètre d'amortissement de Gilbert

Comme vu dans l'annexe A, la dynamique de l'aimantation est, dans les métaux ferromagnétiques, gouvernée par le paramètre d'amortissement de Gilbert α . Le calcul numérique de ce paramètre est, depuis les années 2000, devenu un champ d'investigation majeur dans la communauté de l'électronique de spin. Ce type de calculs pourrait en effet largement contribuer à la découverte d'un matériau avec un faible amortissement magnétique utile pour l'optimisation de nombreuses applications en électronique de spin. Les célèbres modèles du "breathing Fermi surface" et du "torque-correlation" (voir annexe A) ont donc été employés dans des études théoriques se basant sur des structures électroniques calculées *ab initio*, afin d'obtenir des valeurs numériques de α [226, 7, 45, 227]. Ces études ont su mettre en avant le rôle dominant de l'amortissement causé par le couplage spin-orbite dans les matériaux ferromagnétiques et décrire, au moins qualitativement, les variations de α causées, par exemple, par la température ou

le désordre chimique. Ces méthodes ont néanmoins l'inconvénient d'être basées sur un paramètre phénoménologique τ décrivant le temps de vie fini des états électroniques.

Ce problème a récemment été résolu. En s'inspirant de résultats de Brataas *et al* [228], l'équipe du Pr. Ebert a développé un formalisme permettant la détermination, totalement *ab initio*, du paramètre d'amortissement de Gilbert [229]. Ce formalisme, que nous allons présenter dans cette section, est implémenté dans le code SPRKKR et a été employé dans cette thèse.

Dans cette approche, nous allons postuler que le taux de dissipation de la densité d'énergie d'origine magnétique $\dot{E}_{mag} = \frac{dE_{mag}}{dt}$ tiré de l'équation phénoménologique de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) est égal au taux de dissipation \dot{E}_{dis} calculé via une approche microscopique *ab initio* basée sur la théorie de la réponse linéaire : $\dot{E}_{mag} = \dot{E}_{dis}$. De plus, nous nous placerons dans l'approximation adiabatique car le coefficient d'amortissement de Gilbert α est défini dans la limite où ω , la fréquence de la précession de l'aimantation \mathbf{M} autour du champ magnétique effectif \mathbf{H}_{eff} , tend vers 0.

Comme présenté dans l'annexe A, l'équation phénoménologique LLG, qui rend compte de la relaxation temporelle de l'aimantation \mathbf{M} , peut être écrite de la façon suivante :

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\mu_0 \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff} + \mathbf{M} \times \frac{\alpha}{\gamma M_S} \frac{d\mathbf{M}}{dt} \quad (2.96)$$

La densité d'énergie d'origine magnétique d'un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ dans un champ magnétique \mathbf{B} s'écrit $E_{mag} = -\frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}}{V}$ où V , est le volume par moment magnétique. Or $\frac{\boldsymbol{\mu}}{V} = \mathbf{M}$. Grâce à la relation $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}_{eff}$, on obtient $E_{mag} = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{eff}$ qui, une fois dérivée et pour un champ constant, nous donne l'expression suivante de \dot{E}_{mag} :

$$\dot{E}_{mag} = -\mu_0 \mathbf{H}_{eff} \cdot \frac{d\mathbf{M}}{dt} \quad (2.97)$$

En multipliant par \mathbf{H}_{eff} les deux membres de l'équation 2.96, nous aboutissons à l'égalité suivante :

$$\frac{\mathbf{H}_{eff}}{\gamma} \cdot \frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\mu_0 \mathbf{H}_{eff} \cdot (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}) + \mathbf{H}_{eff} \cdot (\mathbf{M} \times \frac{\alpha}{\gamma M_S} \frac{d\mathbf{M}}{dt}) \quad (2.98)$$

qui, grâce à des permutations circulaires, peut se réécrire :

$$\frac{\mathbf{H}_{eff}}{\gamma} \cdot \frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot (\mathbf{H}_{eff} \times \mathbf{H}_{eff}) + (\mathbf{H}_{eff} \times \mathbf{M}) \cdot \frac{\alpha}{\gamma M_S} \frac{d\mathbf{M}}{dt} \quad (2.99)$$

Il en découle que :

$$\frac{\mathbf{H}_{eff}}{\gamma} \cdot \frac{d\mathbf{M}}{dt} = (\mathbf{H}_{eff} \times \mathbf{M}) \cdot \frac{\alpha}{\gamma M_S} \frac{d\mathbf{M}}{dt} \quad (2.100)$$

En réorganisant l'équation 2.96, on peut obtenir l'égalité :

$$\mathbf{H}_{eff} \times \mathbf{M} = -\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff} = \frac{1}{\gamma \mu_0} \frac{d\mathbf{M}}{dt} - \mathbf{M} \times \frac{\alpha}{\mu_0 \gamma M_S} \frac{d\mathbf{M}}{dt} \quad (2.101)$$

qui, une fois injecté dans l'équation 2.100 donne :

$$\frac{\mathbf{H}_{eff}}{\gamma} \cdot \frac{d\mathbf{M}}{dt} = \left(\frac{1}{\gamma \mu_0} \frac{d\mathbf{M}}{dt} - \mathbf{M} \times \frac{\alpha}{\mu_0 \gamma M_S} \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right) \cdot \frac{\alpha}{\gamma M_S} \frac{d\mathbf{M}}{dt} \quad (2.102)$$

Le second terme du membre de droite va s'annuler à cause du produit vectoriel. Nous pouvons donc réécrire l'équation précédente de la façon suivante :

$$\mathbf{H}_{eff} \cdot \frac{d\mathbf{M}}{dt} = \left(\frac{1}{\mu_0} \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right) \frac{\alpha}{\gamma M_S} \frac{d\mathbf{M}}{dt} \quad (2.103)$$

Finalement, la dérivée temporelle de la densité d'énergie magnétique s'exprime à partir des équations 2.97 et 2.103 de la façon suivante [228] :

$$\dot{E}_{mag} = -\mu_0 \mathbf{H}_{eff} \cdot \frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\frac{M_S}{\gamma} \dot{\mathbf{m}} [\alpha(\mathbf{m}) \dot{\mathbf{m}}] \quad (2.104)$$

où \mathbf{m} est l'aimantation normalisée : ($\mathbf{m} = \frac{\mathbf{M}}{M_S}$) et α est ici un tenseur qui dépend de la direction de l'aimantation.

La dissipation de l'énergie du système électronique \dot{E}_{dis} peut s'obtenir à partir de l'hamiltonien \hat{H} du système. Pour cela il faut effectuer un développement de l'aimantation normalisée $\mathbf{m}(t)$ autour de sa valeur d'équilibre, $\mathbf{m}(t) = \mathbf{m}_0 + \mathbf{u}(t)$, afin de déterminer la dépendance temporelle de l'hamiltonien :

$$\hat{H} = \hat{H}_0(\mathbf{m}_0) + \sum_{\mu} \mathbf{u}_{\mu} \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_{\mu}} \hat{H}(\mathbf{m}_0) \quad (2.105)$$

En utilisant le formalisme de la réponse linéaire, nous pouvons écrire [228] :

$$\dot{E}_{dis} = -\pi \hbar \sum_{ii'} \sum_{\mu\nu} \dot{\mathbf{u}}_{\mu} \dot{\mathbf{u}}_{\nu} \langle \psi_i | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{u}_{\mu}} | \psi_{i'} \rangle \langle \psi_{i'} | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{u}_{\nu}} | \psi_i \rangle \times \delta(E_F - E_i) \delta(E_F - E_{i'}) \quad (2.106)$$

où E_F est l'énergie de Fermi et la somme est réalisée sur tous les états propres du système. En identifiant $\dot{E}_{mag} = \dot{E}_{dis}$ (équations 2.104 et 2.106) et en utilisant le fait que, comme pour le transport électronique, la somme sur tous les états propres $|\psi_i\rangle$ peut être exprimée grâce à la fonction de Green à une particule retardée de la façon suivante : $ImG^+(E_F) = -\pi \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \delta(E_F - E_i)$ [230], nous obtenons une expression explicite pour le tenseur α , du type de l'expression de Kubo-Greenwood permettant de décrire le transport électronique :

$$\alpha_{\mu\nu} = -\frac{\hbar\gamma}{\pi M_S} Trace \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial u_{\mu}} ImG^+(E_F) \frac{\partial \hat{H}}{\partial u_{\nu}} ImG^+(E_F) \right\rangle_c \quad (2.107)$$

où $\partial \hat{H} / \partial u$ est l'opérateur de "torque" et $\langle \dots \rangle_c$ est la moyenne sur les configurations dans le cas d'un système désordonné et qui est calculé grâce à la CPA.

Cette formulation du coefficient d'amortissement de Gilbert est équivalente à celle obtenue avec le "torque-correlation model" classique, à la différence que l'utilisation des fonctions de Green donne bien plus de flexibilité qu'une formulation plus traditionnelle basée sur les fonctions de Bloch, permettant par exemple le calcul de l'amortissement magnétique d'alliages désordonnés via la CPA. De plus, aucun paramètre phénoménologique n'est ici nécessaire pour le calcul de α .

Le code SPRKKR permet de travailler de manière totalement relativiste, en résolvant l'équation de Dirac ; il nous assure ainsi la meilleure prise en compte possible des effets du couplage spin-orbite, qui sont les seules contributions à l'amortissement magnétique que nous considérons dans le calcul.

Le programme SPRKKR, grâce à la modélisation d’une représentation quasistatique des déplacements thermiques des atomes, permet en outre de prendre en compte les vibrations thermiques des atomes comme source de diffusion électronique. Ces diffusions électrons-phonons sont cependant limitées aux processus élastiques. Dans ce formalisme, lorsque la diffusion thermique n’est pas prise en compte, la seule source de diffusion électronique restante est celle résultant du désordre chimique, calculé via l’approximation CPA. Un taux de désordre, même très faible, est donc nécessaire pour obtenir une valeur du coefficient d’amortissement de Gilbert, lorsque nous travaillons à température nulle.

c) Calcul numérique des intégrales d’échange

Le code SPRKKR permet de calculer les intégrales d’échange J_{ij} du modèle d’Heisenberg, qui correspond à l’hamiltonien suivant :

$$\hat{H}_H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{e}_i \vec{e}_j \quad (2.108)$$

où \vec{e}_i et \vec{e}_j sont des vecteurs unitaires respectivement orientés dans la directions des moments magnétiques locaux du site atomique i et du site atomique j . Le terme J_{ij} est appelé intégrale d’échange et représente l’énergie de couplage entre les moments magnétiques de ces deux sites. Ce paramètre sera calculé de manière *ab initio*, à partir des matrices t à un site et des opérateurs de chemin de diffusion $\tau^{nn'}$ du formalisme KKR basé sur les fonctions de Green, suivant la formulation de Liechtenstein *et al.* [231, 232] :

$$J_{ij} = \frac{1}{4\pi} \text{Im} \int^{E_F} dE \text{Trace}(t_{i\uparrow}^{-1} - t_{i\downarrow}^{-1}) \tau_{\uparrow}^{ij} (t_{j\uparrow}^{-1} - t_{j\downarrow}^{-1}) \tau_{\downarrow}^{ji} \quad (2.109)$$

Cette expression peut être généralisée dans le cas où le couplage spin-orbite est pris en compte [233, 234]. J_{ij} devient alors un tenseur, dont la partie anti-symétrique est l’interaction de Dzyaloshinskii-Moriya [235, 236]. L’expression de Liechtenstein *et al.* peut aussi être complétée pour être utilisée, en coordination avec la CPA, pour calculer le couplage entre moments magnétiques dans des alliages chimiquement désordonnés [187, 237]. Toutes ces options sont présentes dans le code SPRKKR.

Les intégrales d’échange calculées de manière *ab initio* peuvent servir de base pour des calculs de type champ moyen (mean field approximation) [238] ou Monte-Carlo [237], visant par exemple à évaluer numériquement la température de Curie. Ces intégrales d’échange peuvent aussi être employées lors de simulations de dynamique de spin [239, 240].

2.5 Supercalculateurs et calculs haute performance

Cette section est consacrée aux questions liées à l’utilisation de nos codes sur des supercalculateurs aux architectures complexes, proposant diverses manières de répartir les tâches nécessaires aux calculs de structure électronique. Dans un premier temps, nous présenterons brièvement le super-ordinateur EOS, utilisé tout au long de cette thèse. Dans une seconde partie, nous décrirons les différents modes de parallélisation proposés par les codes de calcul que nous employons.

2.5.1 Le supercalculateur EOS (CALMIP)

L’ensemble des calculs réalisés durant cette thèse ont été effectués sur le supercalculateur EOS du mésocentre de calcul haute performance en Midi-Pyrénées (CALMIP). Ce calculateur,

mis en place en 2014, vient remplacer le calculateur Hyperion. Ses différentes caractéristiques sont résumées dans le tableau de la figure 2.8.



Puissance en crête :	274 Téraflopp
Nombre de processeurs :	12240
Processeurs :	Intel IVYBRIDGE
Puissance	2,8 Ghz 10-cores
RAM/core :	3.2 Go
Stockage Permanent :	111 To
Stockage Temporaire :	780 To
Environnement :	Intel/GNU

FIGURE 2.8 – Le superordinateur EOS et ses caractéristiques techniques

2.5.2 Modes de parallélisation

Nous passons ici en revue les modes de parallélisation disponibles pour les logiciels WIEN2k, VASP et SPRKKR.

a) WIEN2k

Le logiciel WIEN2k offre deux principaux modes de parallélisation :

La parallélisation en \vec{k} -points : Ce premier mode de parallélisation permet d'attribuer à chaque tâche indépendante un processeur. Dans le cas de WIEN2k, de nombreux exécutables (lapw1, lapwso, lapw2,...) vont s'effectuer indépendamment et successivement pour chaque vecteur \vec{k} utilisé dans l'échantillonnage de la partie irréductible de la première zone de Brillouin. Le programme propose donc naturellement de répartir équitablement ces processus sur le nombre de cœurs disponibles pour le calcul. Ce type de parallélisation est particulièrement efficace car ces divers exécutables sont les plus coûteux en termes de temps de calcul (particulièrement lapw1). Pour optimiser ce genre de parallélisation, le nombre de vecteurs \vec{k} du calcul doit être un multiple du nombre de cœurs employés. Le temps de calcul peut varier d'un point \vec{k} à l'autre, le code peut donc, à la fin d'une itération, réarranger la distribution des points \vec{k} sur les divers cœurs afin d'équilibrer les temps de calculs pour éviter au maximum d'avoir des cœurs inactifs. L'efficacité de la parallélisation en point \vec{k} est cependant limitée par le temps de répartition et de récupération des données sur les différents nœuds et par les tâches non-parallélisables.

La parallélisation MPI : Dans ce type de parallélisation, le code va se servir de la librairie MPI (*Message Passing Interface*) afin d'affecter plusieurs cœurs à un point \vec{k} . Cette parallélisation est particulièrement efficace pour les systèmes contenant un nombre restreint de points \vec{k} coûteux en termes de temps de calcul. C'est généralement le cas dans des systèmes comportant un grand nombre d'atomes. Nous pouvons aussi noter que des processus qui n'étaient pas parallélisables en \vec{k} -points, comme lapw0 ou dstart le sont en MPI.

Dans cette thèse, les calculs Wien2k ont été effectués en grande majorité avec une parallélisation sur les points \vec{k} , à cause de la petite taille des structures étudiées. Une discussion plus étoffée sur les questions de parallélisation pour ce code est disponible dans le manuel de Wien2k [175].

b) VASP

Le programme VASP propose une parallélisation sur les bandes, sur les coefficients des ondes planes et depuis la version 5 du code, sur les points \vec{k} . Le guide d'utilisateur du programme recommande d'utiliser tout ces modes de parallélisation en même temps, pour optimiser les performances du code sur des supercalculateurs.

Le paramètre NPAR va déterminer combien de bandes vont être traitées en parallèle et NCORE détermine le nombre de cœurs qui vont travailler sur une bande individuelle. La relation entre ces deux paramètres est $NCORE = \sqrt{\text{nombre de coeur}} / NPAR$. Le réglage par défaut consiste à régler $NPAR = \text{nombre de coeur}$ ($NCORE = 1$). Dans ce cas, chaque orbitale est traitée par un cœur. Le cas opposé est le réglage $NCORE = \text{nombre de coeur}$ ($NPAR = 1$) ; ici, tous les cœurs travaillent sur toutes les bandes. La parallélisation ne concerne alors que les coefficients des ondes planes qui sont distribués sur chaque cœur. Cette dernière configuration est généralement très lente et est donc à éviter. Plus généralement, les valeurs de NPAR et NCORE varient selon l'ordinateur employé. Pour un petit ordinateur avec une faible bande passante et un faible nombre de nœuds, le réglage recommandé est $NPAR = \text{nombre de coeur}$. Sur des ordinateurs modernes massivement parallèles possédant un grand nombre de cœur, comme EOS, le manuel de VASP recommande le réglage $NPAR \approx \sqrt{\text{nombre de coeur}}$. Sur EOS, le réglage recommandé par CALMIP est $NPAR = \text{nombre de coeur}$.

Le paramètre KPAR, détermine, quant à lui, le nombre de points \vec{k} qui vont être traités en parallèle. Il doit être un diviseur entier du nombre total de cœurs. Dès lors, un groupe de $N = \text{nbre de coeurs} / KPAR$ cœurs va travailler sur un point \vec{k} . La parallélisation suivant les coefficients d'ondes planes et sur les bandes est toujours actif avec une parallélisation sur les points \vec{k} .

c) SPRKKR

Dans le code SPRKKR, les calculs auto-cohérents sont naturellement parallélisés sur les points-énergie NE . Pour optimiser le temps de calcul, le nombre de points-énergie doit être un multiple du nombre de cœurs disponibles pour le calcul. Il est aussi possible d'utiliser la librairie MPI pour le calcul du cycle auto-cohérent. Cette librairie n'est cependant pas disponible lors de l'utilisation d'exécutables permettant l'extraction d'informations sur la structure électronique, comme le calcul des intégrales d'échange J_{ij} ou du coefficient d'amortissement de Gilbert α , qui sont parfois coûteux en temps de calcul et non parallélisables.

2.6 Conclusion et utilisation des codes de calcul

Toutes les théories physiques et les codes de calcul présentés dans ce chapitre ont été employés durant cette thèse :

Dans la partie II, nous avons utilisé le code SPRKKR pour calculer l'impact de défauts structuraux sur les propriétés électroniques et magnétiques d'alliages d'Heusler massifs à base de Co. Grâce à l'approximation du potentiel cohérent, nous avons pu modéliser facilement (*i.e.* sans avoir recours à la coûteuse méthode des supercellules) plusieurs types de désordre et comprendre leurs conséquences sur les propriétés physiques des alliages Co_2MnSi , Co_2FeAl , Co_2MnAl et Co_2MnSn . Les variations des moments magnétiques, des intégrales d'échanges et de la structure électronique résultants d'un taux croissant de permutations atomiques ont été calculés et analysés en détails. La CPA nous a aussi permis d'étudier numériquement l'impact d'un taux croissant de lacunes sur les caractéristiques magnétiques et électroniques de Co_2MnSi . En employant le formalisme de la réponse linéaire du code, nous avons pu calculer de façon totalement *ab initio*

l'effet de tous les défauts structuraux envisagés (désordres, déformations tétraгонаles, lacunes) sur le paramètre d'amortissement de Gilbert α .

Dans la partie III, nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques et magnétiques statiques d'hétérostructures "tout-Heusler" prometteuses pour l'électronique de spin. Nous avons pour cela utilisé le logiciel VASP, afin de profiter de la rapide méthode PAW qu'il propose, ainsi que de ses algorithmes efficaces et optimisés pour la parallélisation massive. Une fois ces structures relaxées nous avons employé le code WIEN2k, traditionnellement utilisé dans le groupe, pour calculer les propriétés électroniques et magnétiques des diverses multicouches. Ce logiciel permet, entre autre, une extraction aisée des données d'un calcul (tracé aisé des diagrammes de bandes et des courbes de densité d'états).

Deuxième partie

Cristaux massifs d'alliages d'Heusler magnétiques à base de cobalt

Chapitre 3

Influence des défauts structuraux sur les propriétés électroniques et magnétiques du cristal massif de Co_2MnSi

Ce chapitre a pour but de présenter une étude complètement *ab initio* de l'influence des défauts structuraux sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Co_2MnSi . Expérimentalement, les propriétés mesurées diffèrent en général quantitativement (et parfois qualitativement) des prédictions théoriques. La présence de défauts structuraux (désordre, lacunes, contraintes, ...) est souvent avancée pour expliquer ces désaccords. Notre étude a donc pour vocation de vérifier si des défauts structuraux pouvant apparaître lors de la croissance de l'alliage peuvent expliquer théoriquement les différences qualitatives entre les propriétés physiques mesurées pour un échantillon et celles calculées pour l'alliage d'Heusler Co_2MnSi en phase ordonnée L2_1 .

Après une succincte description des travaux préalablement effectués par la communauté de l'électronique de spin autour de ce sujet dans la section 3.1, nous présenterons de façon détaillée les calculs que nous avons réalisés pour la phase L2_1 structurellement parfaite dans la section 3.2. Nous étudierons ensuite l'effet de plusieurs types de désordres chimiques partiels sur les propriétés de Co_2MnSi (section 3.3). Finalement, nous étudierons l'impact de déformations tétragonales de la maille élémentaire et de lacunes atomiques sur les caractéristiques de l'alliage dans les sections 3.4 et 3.5.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont abouti à la publication de 3 articles, un présentant l'effet du désordre chimique sur les propriétés électroniques et magnétiques de Co_2MnSi [241], un analysant les effets cumulés du désordre chimique et des déformations tétragonales sur ces propriétés [242] et un dernier (en cours de publication) se focalisant sur l'impact des lacunes. Des travaux similaires, non détaillés dans cette thèse, ont aussi été publiés dans l'article [243] pour aider à l'interprétation de résultats expérimentaux obtenus dans notre laboratoire par Iman Abdallah et Nicolas Biziere.

3.1 Etat de l'art

Comme décrit dans le chapitre 1, les propriétés clés d'un composant idéal pour l'électronique de spin sont les suivantes : une température de Curie élevée afin de permettre aux dispositifs de fonctionner à température ambiante, une grande polarisation en spin au niveau de Fermi afin

d'avoir de grands rapports de TMR et un faible coefficient d'amortissement de Gilbert afin de faciliter la mise en précession ou le retournement de l'aimantation par "spin-transfer torque". Les alliages d'Heusler occupent, entre autres grâce à leur grande versatilité magnétique, une place majeure dans la recherche actuelle sur les matériaux magnétiques. Parmi ces nombreux alliages, le composé Co_2MnSi a su s'illustrer en s'imposant comme un candidat de choix comme matériau magnétique pour les composants de l'électronique de spin. Depuis la prédiction théorique de sa demi-métallicité [6], de nombreuses études expérimentales et numériques ont été effectuées sur ce matériau, mettant en avant son faible paramètre d'amortissement magnétique [7, 45, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 244] et sa température de Curie élevée [8].

Cependant, une polarisation en spin au niveau de Fermi de 100% pour l'alliage de Co_2MnSi n'a pas encore été mesurée. La plus grande valeur de polarisation en spin à E_F rencontrée dans la littérature est d'environ 93% à température ambiante [38]. Des rapports de TMR de 1400% à basse température (300% à température ambiante) ont été mesurés récemment dans des MTJs fabriquées à partir de l'alliage non-stœchiométrique $\text{Co}_2\text{MnSi}_{0.84}$, suggérant une très forte polarisation en spin des électrodes magnétiques [68]. Néanmoins, toutes les études précédentes ne mesuraient que des polarisations autour de 50%-60%, même à basse température [13, 34, 35, 36, 37]. Le désordre atomique a été avancé pour expliquer la perte de demi-métallicité de l'alliage et des expériences de diffraction de neutrons effectuées sur des couches minces de Co_2MnSi ont confirmé la présence de désordre chimique [13, 14].

Ce désordre chimique n'a été détecté qu'entre atomes de Co et de Mn, correspondant à des phases cristallines présentant un désordre partiel de type D0_3 . Partant de ces résultats, Picozzi *et al.* [62] ont étudié l'impact de défauts ponctuels sur les propriétés magnétiques de Co_2MnSi , grâce à une investigation DFT basée sur la méthode de la supercellule. Ils ont conclu que les défauts responsables de l'apparition d'états électroniques dans la bande interdite des électrons de spin minoritaire étaient ceux qui changeaient l'environnement chimique de la première sphère de coordination, comme les échanges Co/Mn, ou les anti-sites de Co (atome de Co supplémentaire à la place d'un atome Mn). Les autres défauts, tels que les permutations Mn/Si, n'ont presque pas d'influence sur la demi-métallicité. Ces conclusions corroborent l'idée que le désordre partiel de type D0_3 , potentiellement présent dans les échantillons de Co_2MnSi , est responsable de la destruction de la demi-métallicité. Cela a été par la suite confirmé théoriquement par Pandey *et al.* [245].

Concernant le coefficient d'amortissement de Gilbert, de faibles valeurs de l'ordre de 4×10^{-3} sont généralement mesurées dans la littérature [49, 50, 51, 52, 53] et dans les études les plus récentes, des valeurs inférieures à 10^{-3} sont rapportées [244, 56, 54, 55]. Ces valeurs restent néanmoins plus élevées que celles calculées pour une phase L2_1 parfaitement ordonnée. La méthode "Breathing Fermi Surface" (BFS) de Kamberský [44, 246] a été utilisée en 2009 pour obtenir une valeur numérique du coefficient d'amortissement de Gilbert du composé de Co_2MnSi [7]. Le "torque correlation model" [226, 247] a été employé en 2015, en conjonction avec la méthode des liaisons fortes (de type "Linear Muffin-Tin Orbital" (LMTO)), pour établir un lien entre le paramètre d'amortissement de Gilbert, le désordre atomique et la densité d'états au niveau de Fermi pour les phases L2_1 , B2 et A2 du composé Co_2MnSi [45]. Cependant, la phase D0_3 n'a pas été étudiée dans cet article, alors que de précédentes études expérimentales suggéraient son existence pour justifier l'absence de demi-métallicité de l'alliage. De plus, les méthodes BFS et TCM ne peuvent prendre en compte de façon *ab initio* tous les effets physiques responsables de l'apparition de chemins de relaxation magnétique : ces méthodes reposent sur un paramètre phénoménologique τ qui caractérise le temps de vie des états électroniques. Le coefficient d'amortissement de Gilbert de Co_2MnSi a récemment été calculé de façon *ab initio*, mais seulement pour la phase L2_1 parfaitement ordonnée [46, 47].

L'effet des lacunes sur les propriétés électroniques et magnétiques statiques de plusieurs alliages d'Heusler (dont Co_2MnSi) a été étudié numériquement par Özdoğan *et al.* dans l'ar-

title [69]. Ces auteurs concluent que le caractère demi-métallique de l'alliage perd de sa robustesse (réduction de la largeur de la bande interdite des électrons de spin minoritaire) lorsque les lacunes se situent sur les sites atomiques normalement occupés par des atomes de Co. Cependant, aucune étude numérique traitant de l'impact des lacunes sur α n'est pour l'instant présentée dans la littérature.

3.2 Propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Co_2MnSi en phase L2_1

Nous allons dans cette section, après la description des méthodes et des paramètres de calcul employés, présenter les résultats de nos calculs *ab initio* effectués pour la phase parfaitement ordonnée L2_1 . Ces résultats nous serviront de référence pour évaluer l'impact des défauts structuraux sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage. Nous discuterons ensuite brièvement des effets d'un changement de fonctionnelle et de l'emploi de la formule de Lloyd sur les propriétés de la phase L2_1 .

3.2.1 Méthodes et paramètres de calcul

La plupart des calculs de structure électronique présentés dans cette section ont été réalisés avec le code SPRKKR [187, 223], décrit dans la section 2.4.6, et qui est couramment employé dans l'étude des propriétés d'alliages d'Heusler magnétiques [46, 47, 64, 66, 68, 248, 249]. Nous avons décidé de nous appuyer ici sur un formalisme basé sur les fonctions de Green, car cette méthode nous permet de traiter le désordre chimique aléatoire, via l'approximation du potentiel cohérent (voir section 2.4.4), sans avoir à subir les contraintes techniques imposées par l'utilisation d'une supercellule. Afin d'extraire de nos calculs de structure électronique une valeur du paramètre d'amortissement de Gilbert, nous avons employé la méthode basée sur la théorie de la réponse linéaire développée par Ebert *et al.* et décrite en section 2.4.6. Nous rappelons que cette méthode, est à l'heure actuelle, la seule façon de calculer α de manière totalement *ab initio*, sans aucun paramètre phénoménologique [229, 250].

Les calculs dont les résultats sont présentés dans ce chapitre sont effectués à 0 K. Le formalisme de calcul du coefficient d'amortissement de Gilbert que nous avons utilisé ne peut cependant pas être employé pour un cristal parfaitement ordonné à cette température (voir section 2.4.6). La valeur de α ne sera donc jamais calculée pour une phase L2_1 parfaitement ordonnée. Les phases désordonnées les plus proches de la phase L2_1 pour lesquelles α a été calculé possèdent un très faible taux de désordre avec : soit un très faible désordre de type B2 (permutation entre atomes de Mn et de Si avec un taux de permutations $x = 0.01$), soit un faible désordre de type D0_3 (permutation entre atomes de Co et de Mn avec un taux de permutations $z = 0.02$)¹. Nous avons vérifié que ce petit désordre de type B2 n'a presque aucun effet sur la structure électronique : aucune différence significative sur la structure électronique et les propriétés magnétiques n'a été trouvée entre un cristal en phase L2_1 et un cristal en phase "presque L2_1 ", contenant un léger désordre de type B2 ($x = 0.01$). Un écart de 0.01% (0.007%) a par exemple été trouvé entre le moment magnétique de spin d'un atome de Co (Mn) de la phase L2_1 et celui d'un atome de Co (Mn) appartenant à une phase "presque L2_1 ". Quand nous devrons comparer la paramètre d'amortissement magnétique α avec des résultats de la littérature pour une phase L2_1 parfaitement ordonnée, nous utiliserons donc cette pseudo phase L2_1 , que nous appellerons phase "presque L2_1 " et qui contient en fait un léger désordre de type B2.

Tous les calculs ont été effectués avec un hamiltonien totalement relativiste, ce qui assure le meilleur traitement possible du couplage spin-orbite comme origine de l'amortissement magné-

1. Voir section 3.3 pour la description détaillée des différents taux de désordre x, y et z

tique [229]. Les calculs présentés dans les sections 3.3, 3.4.1 et 3.5 ont été effectués, en grande majorité, avec la fonctionnelle LSDA de Vosko, Wilk et Nusair [162] (VWN) dans l'approximation des sphères atomiques (ASA). Dans la section 3.2.3, l'impact d'un changement de fonctionnelle sera étudié en comparant les résultats LDA avec des résultats GGA (dans la formulation Perdew-Ernzerhof-Burke (PBE) [169]) pour les propriétés électroniques et magnétiques de la phase L2₁. Dans cette section, nous étudierons aussi les changements induits par la prise en compte de la formule de Lloyd. Nous montrerons que l'emploi de la fonctionnelle PBE et de la formule de Lloyd n'ont qu'un faible impact quantitatif sur les propriétés étudiées. Nous pouvons donc raisonnablement postuler que les résultats présentés par la suite ne sont pas fortement dépendants, au moins qualitativement, de la fonctionnelle choisie ou de l'utilisation de la formule de Lloyd.

Après des tests de convergence, nous avons décidé d'échantillonner la partie irréductible de la première zone de Brillouin avec 3000 vecteurs de Bloch \vec{k} et 500 énergies (NE) pour les calculs auto-cohérents. 50000 vecteurs de Bloch \vec{k} ont été employés pour le calcul du paramètre d'amortissement de Gilbert α . Nous avons aussi constaté que le paramètre de maille optimisé par DFT et l'énergie de l'état fondamental dépendent de la valeur limite du nombre quantique orbital l_{max} considéré pour les développements en harmoniques sphériques, comme cela est représenté sur la figure 3.1. Nous avons donc augmenté cette dernière jusqu'à atteindre une convergence en énergie et en valeur du paramètre de maille calculé. Par la suite, $l_{max} = 4$ sera utilisé pour tous les calculs.

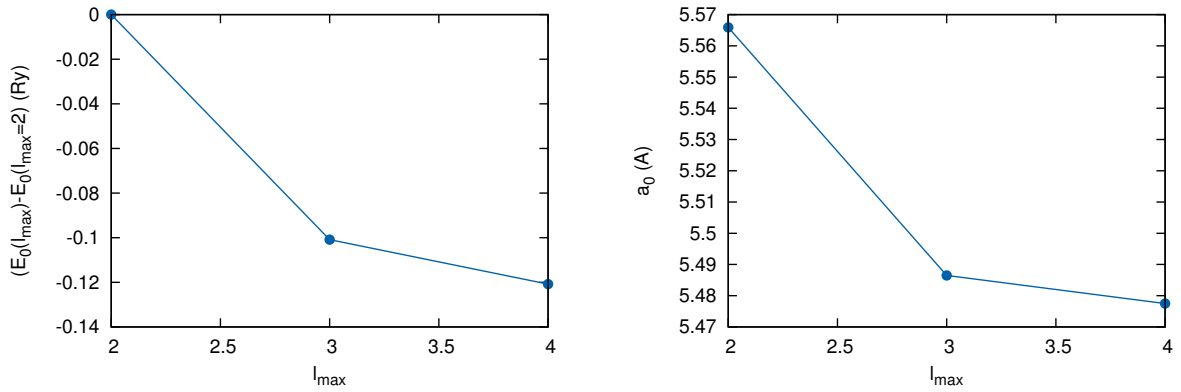


FIGURE 3.1 – Energie de l'état fondamental E_0 et paramètre de maille a_0 de l'alliage Co₂MnSi, calculés en fonction de l_{max} dans l'approximation LSDA.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été majoritairement calculés pour deux paramètres de maille distincts : le paramètre expérimental $a_0^{exp} = 5.65$ Å et le paramètre calculé avec le code SPRKKR, i.e. celui correspondant à la valeur minimale de l'énergie de l'état fondamental calculé en LSDA : $a_0^{DFT} = 5.48$ Å. Dans la section 3.3, les résultats sont systématiquement présentés sur les figures pour ces deux paramètres de maille. Par soucis de clarté et de concision, ils ne sont cependant discutés dans le texte que pour le paramètre expérimental. La comparaison entre les propriétés physiques calculées pour les deux paramètres de maille n'est effectuée qu'en section 3.4.1. Dans les sections 3.4 et 3.5, les résultats ne sont présentés que pour le paramètre de maille calculé par DFT. Nous préciserons lorsque des résultats sont calculés pour un autre paramètre de maille, comme en section 3.3.1 où nous étudions l'impact du désordre sur le paramètre de maille, en LSDA et en GGA. **Dans ce chapitre et tout au long de cette thèse, les parties supérieure et inférieure des graphes de densité d'états représenteront respectivement les DOS des électrons de spin majoritaire et minoritaire.**

	a_0 (Å)	Gap (eV)	M_s (μ_B /f.u.)	M_{Co} (μ_B)	M_{Mn} (μ_B)	M_{Si} (μ_B)	α
Cette thèse	5.48 (calc)	0.48	4.88	1.02	2.88	-0.05	1.6×10^{-4}
Cette thèse	5.65 (exp)	0.41	4.87	0.97	3.01	-0.08	1.5×10^{-4}
KKR, LSDA [6]	5.65 (exp)	0.35	5.00	1.00	3.05	-0.06	–
FLAPW ^a , LSDA [251]	5.51 (calc)	0.60	5.0	1.07	2.81	-0.02	–
FLAPW, GGA ^b [251]	5.64 (calc)	0.81	5.0	1.06	2.92	-0.04	–
ASW FSKKR, ^c LSDA [19]	5.65 (exp)	0.63	4.94	1.02	2.97	-0.07	–
FLAPW, GGA [252]	5.65 (exp)	0.82	5.0	1.06	2.97	-0.03	–
PAW ^a , EHTB ^d , BSF [7]	5.65 (exp)	–	–	–	–	–	0.6×10^{-4}
KKR, TB ^e , TCM [45]	5.65 (exp)	–	–	–	–	–	1.1×10^{-4}

^a : Full-potential linearized-augmented plane-wave

^b : Generalized gradient approximations

^c : Augmented spherical wave full-potential screened KKR

^d : Extended Hückel tight-binding

^e : Tight-binding

TABLE 3.1 – Largeur de la bande interdite des électrons de spin minoritaire, moments magnétiques de spin (M_s) par formule unité (f.u.) et pour chaque espèce chimique, paramètre d'amortissement de Gilbert α et paramètre de maille de la phase L2₁ de l'alliage Co₂MnSi, calculés dans cette thèse et comparés aux résultats de la littérature. Les paramètres d'amortissement de Gilbert présentés dans les deux premières lignes de ce tableau ont été calculés pour la phase "presque L2₁" (désordre de type B2 avec $x = 0.01$).

3.2.2 Structure électronique et propriétés magnétiques de la phase L2₁

Dans cette section, nous décrivons les propriétés idéales de la phase L2₁ parfaitement ordonnée de l'alliage Co₂MnSi. Nos résultats, qui sont comparés dans le tableau 3.1 aux résultats issus de la littérature, serviront de référence dans les prochaines sections, afin de comprendre l'impact du désordre chimique, des déformations tétraogonales et des lacunes sur les propriétés de l'alliage.

Sur la figure 3.2.a, nous avons tracé la densité d'états calculée en utilisant la valeur expérimentale du paramètre de maille. La demi-métallicité est confirmée, avec une DOS non-nulle au niveau de Fermi (E_F) pour les électrons de spin majoritaire et une bande interdite pour les électrons de spin minoritaire, comme vu dans de précédentes études numériques [6, 19, 251]. La largeur de la bande interdite que nous avons calculée se situe entre les valeurs LSDA des références [6] et [19], calculées pour le même paramètre de maille ; elle est presque deux fois inférieure aux valeurs obtenues en utilisant une approximation GGA [251, 252]. La figure 3.2.a montre que le niveau de Fermi se situe, dans nos calculs, près du centre de la bande interdite des électrons de spin minoritaire.

Le cobalt est l'espèce chimique ayant le plus grand nombre d'électrons du système, avec plus de la moitié des orbitales d remplies. Ces atomes apportent donc la contribution principale aux états occupés de la densité d'états de spin minoritaire. Le niveau de Fermi se situe dans la bande interdite des électrons de spin minoritaire, entre les bandes d occupées des atomes de Co et des états résultant de l'hybridation des orbitales d des Co et des Mn. Cela a pour conséquence que l'environnement chimique des atomes de Co va être déterminant pour la conservation de la demi-métallicité. Ces informations sont cohérentes avec celles décrites sur les figures 3.3 et 3.4, qui montrent la contribution des atomes de Co, Mn et Si aux bandes d'énergie de la phase L2₁ de Co₂MnSi, pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire².

La phase ferromagnétique apparaît comme étant l'état fondamental, avec un moment magnétique total de $4.94 \mu_B$ par formule unité (f.u.), ce qui est en accord avec les valeurs numériques issues de précédentes études (avec lesquelles nous trouvons une différence moyenne de 2% sur

2. Nous avons calculé ces contributions à la structure de bandes avec le code WIEN2k, car elles n'étaient pas directement accessibles avec le code SPRKKR.

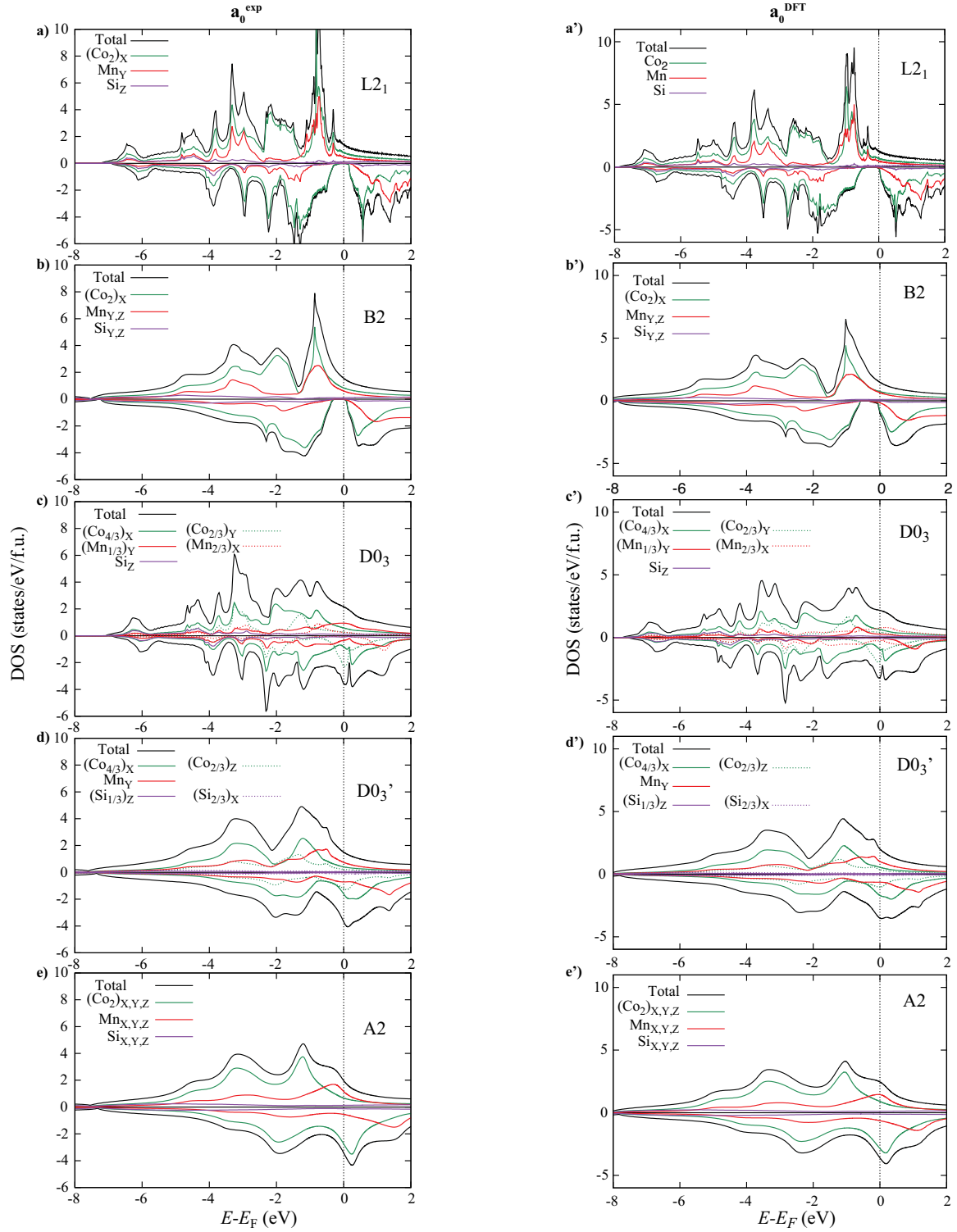


FIGURE 3.2 – Densités d'états totales et contributions des différentes espèces chimiques par site atomique de l'alliage Co_2MnSi , pour les deux valeurs du paramètre de maille a_0^{exp} et a_0^{DFT} et pour les phases L2_1 (a), B2 (b), D0_3 (c), $\text{D0}_3'$ (d) et A2 (e). Les DOS calculées avec le paramètre de maille expérimental a_0^{exp} sont situées à gauche. Celles calculées avec a_0^{DFT} sont situées à droite et sont notées a', b', c', d' et e'.

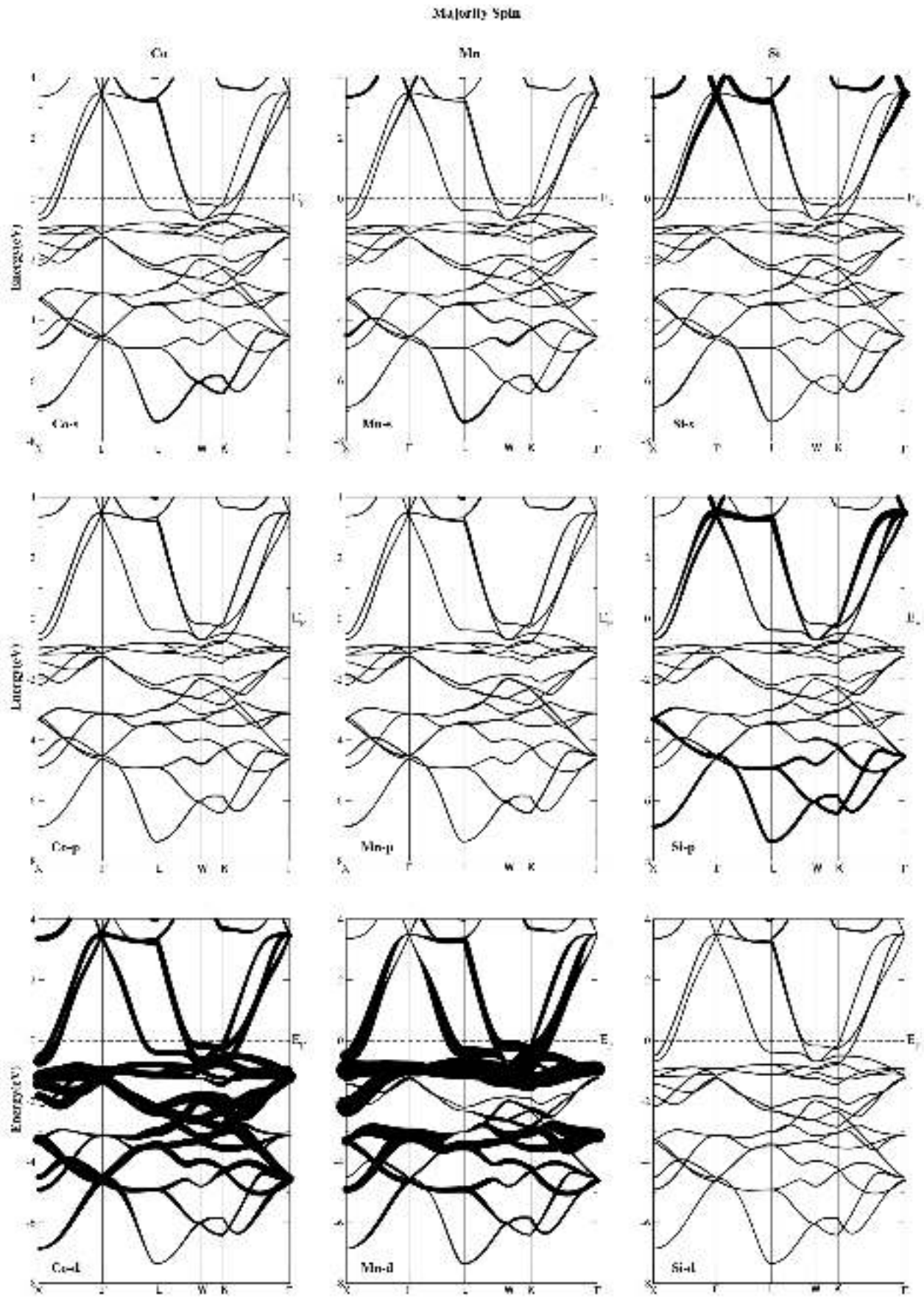


FIGURE 3.3 – Contributions des orbitales atomiques s , p et d des atomes de Co, Mn et Si aux bandes d'énergie de Co_2MnSi en phase L_{21} , pour les électrons de spin majoritaire. Dans chaque cas, l'épaisseur des traits est proportionnelle à la contribution des orbitales atomiques aux états électroniques.

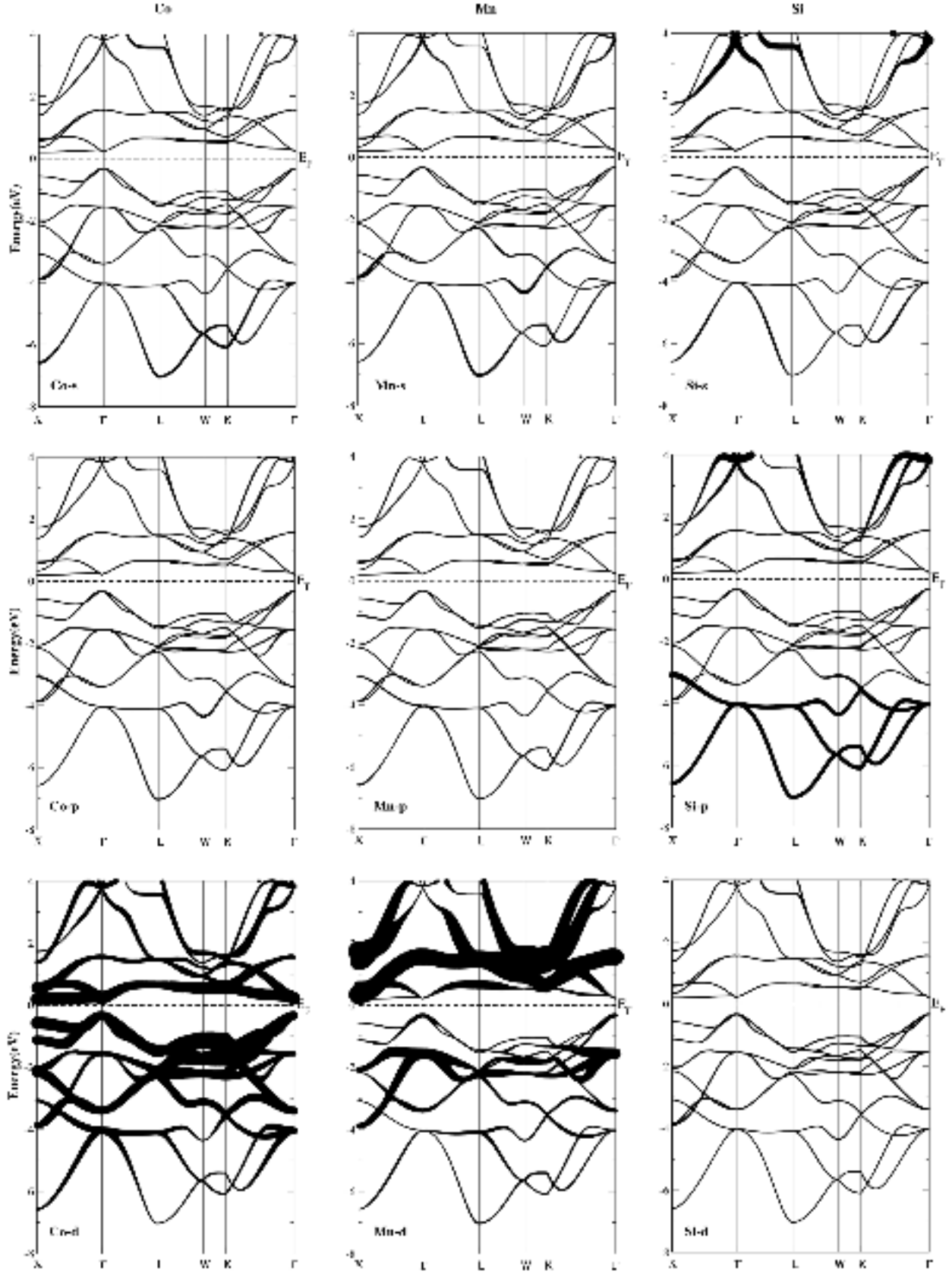


FIGURE 3.4 – Contributions des orbitales atomiques s , p et d des atomes de Co, Mn et Si aux bandes d'énergie de Co_2MnSi en phase L_{21} , pour les électrons de spin minoritaire. Dans chaque cas, l'épaisseur des traits est proportionnelle à la contribution des orbitales atomiques aux états électroniques.

	L2 ₁ GGA		L2 ₁ GGA + Lloyd		L2 ₁ LSDA		L2 ₁ LSDA + Lloyd	
	M_{spin}	M_{orb}	M_{spin}	M_{orb}	M_{spin}	M_{orb}	M_{spin}	M_{orb}
Co (μ_B /at)	0.94	0.03	0.98	0.03	0.97	0.03	1.01	0.03
Mn (μ_B /at)	3.12	0.02	3.14	0.02	3.01	0.02	3.03	0.02
Si (μ_B /at)	-0.11	0.00	-0.10	0.00	-0.08	0.00	-0.07	0.00
Tot (μ_B /f.u.)	4.88	0.07	4.99	0.07	4.87	0.07	4.99	0.08
α	2.02×10^{-4}		1.80×10^{-4}		1.54×10^{-4}		1.65×10^{-4}	
$n_{\uparrow}(E_F)$ (states/eV/f.u.)	1.32		1.22		1.40		1.40	

TABLE 3.2 – Moments magnétiques atomiques (de spin M_{spin} et orbital M_{orb}) des différentes espèces chimiques, paramètre d'amortissement de Gilbert α et DOS au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire pour la phase L2₁ de l'alliage Co₂MnSi, calculés en LSDA et en GGA, avec et sans prise en compte de la formule de Lloyd. Les paramètres d'amortissement de Gilbert de ce tableau ont été calculés pour une phase "presque L2₁" (désordre de type B2 avec $x = 0.01$).

le moment magnétique de spin total). L'atome de Mn est l'espèce chimique avec le plus grand moment magnétique ($\approx 3 \mu_B$ /atome), suivi par les atomes de Co ($\approx 2 \mu_B$ pour l'ensemble des deux atomes).

Le coefficient d'amortissement de Gilbert α que nous avons calculé pour une phase "presque L2₁" est de 1.5×10^{-4} , ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs issues de la littérature, calculées avec les méthodes BSF ou TCM pour une phase L2₁ parfaitement ordonnée (voir tableau 3.1). Nous pouvons dès lors conclure que nous avons, via nos calculs, retrouvé les propriétés théoriques idéales de l'alliage Co₂MnSi, déjà calculées dans la littérature : la phase cubique parfaitement ordonnée L2₁ possède un caractère demi-métallique, un ordre ferromagnétique ainsi qu'un paramètre d'amortissement magnétique faible. Après avoir évalué l'impact de la formule de Lloyd et du choix de la fonctionnelle sur ces propriétés, nous étudierons comment les défauts structuraux peuvent détruire les caractéristiques idéales de l'alliage.

3.2.3 Influence des paramètres de calcul et du choix de la fonctionnelle sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage en phase L2₁

Nous étudions, dans cette section, l'impact de la fonctionnelle d'échange corrélation et de la prise en compte de la formule de Lloyd sur les moments magnétiques, la densité d'états au niveau de Fermi et le paramètre d'amortissement de Gilbert α , toujours calculés pour la phase L2₁ de Co₂MnSi. En plus de la fonctionnelle LSDA-VWN utilisée tout au long de cette section, nous avons ici effectué des calculs avec la fonctionnelle GGA-PBE. Le paramètre de maille expérimental a été employé pour tous ces calculs et comme précédemment, α a été calculé pour une phase "presque L2₁" (désordre de type B2, avec $x = 0.01$). Les résultats de ces calculs ont été résumés dans le tableau 3.2. Dans ce tableau, seule la DOS au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire a été renseignée, car la DOS au niveau de Fermi des électrons de spins minoritaire reste nulle.

Les moments magnétiques atomiques (de spin et orbitaux) sont extrêmement similaires, quelle que soit la fonctionnelle utilisée. Les paramètres d'amortissement de Gilbert obtenus pour les deux fonctionnelles sont aussi du même ordre de grandeur. La principale différence entre les calculs LSDA et GGA est le faible moment magnétique de spin des atomes de Si, qui est multiplié par 1.4 entre les calculs LSDA et GGA. Cette contribution reste néanmoins négligeable en comparaison de celles des atomes de Co et de Mn.

La densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire augmente de 1.3 à 1.4 (états par eV et par f.u.) quand on passe de la fonctionnelle LSDA à la fonctionnelle GGA. Les propriétés magnétiques statiques et dynamiques ne sont ici que très légèrement influencées par le

choix de la fonctionnelle. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés dans la référence [46].

Nous pouvons voir, dans le tableau 3.2, que le moment magnétique de spin de l'alliage n'est pas un entier, contrairement à ce qui est attendu pour un composé demi-métallique devant respecter un comportement de type Slater-Pauling (voir section 1.1.2). Comme expliqué par Galanakis *et al.* dans la référence [19], ce problème est dû à une caractéristique intrinsèque du formalisme KKR basé sur les fonctions de Green. Pour calculer la fonction de Green du système, le code procède à un développement de la fonction d'onde sur une base d'harmoniques sphériques. Pour des raisons numériques, ce développement va être tronqué à une valeur maximale du nombre quantique orbital l_{max} , choisie par l'utilisateur (ici $l_{max} = 4$). Pour avoir un moment magnétique de spin entier il faudrait imposer $l_{max} \rightarrow \infty$, ce qui est techniquement impossible. Ce problème est souvent résolu par l'utilisation de la formule Lloyd, qui corrige la charge totale et le moment magnétique par une sommation implicite (voir chapitre 2). Nous avons donc décidé d'étudier l'impact de la formule de Lloyd sur les propriétés magnétiques de la phase L2₁, calculées avec les deux fonctionnelles. Les résultats sont aussi résumés dans le tableau 3.2.

Les moments magnétiques atomiques ne sont que légèrement modifiés par l'utilisation de la formule de Lloyd et l'effet sur le paramètre d'amortissement de Gilbert est tout aussi faible pour les deux fonctionnelles. Avec la fonctionnelle LSDA, l'utilisation de la formule de Lloyd n'affecte pas la DOS au niveau de Fermi ($DOS(E_F)$) des électrons de spin majoritaire. Lorsqu'on utilise une fonctionnelle GGA nous pouvons, par contre, voir une décroissance de 7% de la DOS au niveau de Fermi lorsque la formule de Lloyd est employée. La plus grande variation de moment magnétique induite par la formule de Lloyd est l'augmentation de 4.4% du moment magnétique de spin des atomes de Co en GGA (4.2% en LSDA). La formule de Lloyd corrige par contre bien le moment magnétique de spin par formule unité qui devient presque entier, comme attendu pour un composé demi-métallique. En théorie, tous nos calculs devraient être faits en utilisant cette formule. Cependant, devant le faible impact de la prise en compte de la formule de Lloyd lorsque $l_{max} = 4$ sur l'amortissement de Gilbert, la DOS au niveau de Fermi et les moments magnétiques atomiques, nous avons décidé de considérer les petites déviations corrigées par la formule de Lloyd comme négligeables, afin d'éviter de coûteux calculs numériques.

Il est bien connu que les résultats issus de calculs DFT varient quantitativement (et parfois qualitativement) selon la fonctionnelle choisie pour le potentiel d'échange corrélation. Cependant, la similarité des résultats obtenus avec les deux fonctionnelles pour la phase L2₁ nous suggère que notre étude aurait qualitativement les mêmes résultats avec la fonctionnelle GGA pour les autres phases de Co₂MnSi (en tout cas à paramètre de maille identique).

3.3 Effets du désordre chimique sur les propriétés physiques de l'alliage Co₂MnSi

Dans cette section, nous allons nous intéresser à l'impact du désordre chimique sur les caractéristiques électroniques et magnétiques de Co₂MnSi. Nous considérerons en particulier des phases cristallines présentant des désordres partiels situées entre les phases L2₁, D0₃, B2 et A2, qui n'ont pas abondamment été étudiées dans la littérature. Dans un premier temps, nous étudierons l'influence du désordre chimique sur les principales propriétés de l'alliage. Puis, dans un second temps, nous discuterons et corrèlerons ces modifications de propriétés physiques entre elles. Afin de traiter le désordre chimique, le cristal de Co₂MnSi peut être décrit par la formule suivante :

$$[Co_{2-y-z}Mn_zSi_y]_X [Mn_{1-x-z}Co_zSi_x]_Y [Si_{1-x-y}Co_yMn_x]_Z$$

où X, Y et Z correspondent aux sites atomiques décrits dans la section 1.1.1 et x , y et z

sont des paramètres qui quantifient le désordre chimique et qui caractérisent respectivement la proportion de permutations Mn/Si, Co/Si et Co/Mn. Dans la suite de cette sous-section, le désordre sera donc caractérisé par le triplet de paramètres (x, y, z) .

Nos calculs sont focalisés sur des désordres partiels, intermédiaires entre ceux correspondant aux quatre phases cristallines parfaitement ordonnée ou désordonnées les plus discutées dans la littérature : la phase parfaitement ordonnée $L2_1$ $(0, 0, 0)$, décrite en section 1.1.1, la phase B2 $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ où les sites Y et Z sont aléatoirement et identiquement occupés par des atomes de Mn et de Si, la phase $D0_3$ $(0, 0, \frac{2}{3})$ où les atomes de Co et de Mn sont aléatoirement et identiquement répartis entre les sites X et Y et la phase parfaitement désordonnée A2 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, où tous les sites contiennent la même proportion, répartis aléatoirement, d'atomes de Co, Mn et Si. Les trois chemins (x, y, z) explorés, et qui permettent de décrire des phases partiellement désordonnées entre ces quatre phases cristallines extrêmes, sont les suivants : a) $(0, 0, z)$ avec $0 \leq z \leq \frac{2}{3}$, pour des phases partiellement désordonnées situées entre la phase $L2_1$ et la phase $D0_3$, b) $(x, 0, 0)$ avec $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$, pour des phases partiellement désordonnées situées entre la phase $L2_1$ et la phase B2 et finalement c) $(x = \frac{1-y}{2}, y, z = y)$ avec $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$, pour des phases partiellement désordonnées situées entre la phase B2 et la phase A2. Une phase parfaitement désordonnée supplémentaire, n'impliquant que des permutations Co/Si et correspondant au triplet $(0, \frac{2}{3}, 0)$, sera aussi brièvement discutée pour compléter notre étude. Elle ne sera cependant pas analysée en détails car nous n'avons trouvé aucune trace de son existence dans la littérature. Nous appellerons cette phase $D0_3'$.

3.3.1 Influence du désordre sur le paramètre de maille

a_0 (Å)	$L2_1$	$D0_3$	B2	A2
LSDA (VWN)	5.478	5.428	5.475	5.460
GGA (PBE)	5.588	5.558	5.603	5.632

TABLE 3.3 – Paramètre de maille calculé en LSDA et en GGA pour l'alliage Co_2MnSi en phase $L2_1$, $D0_3$, B2 et A2.

Une optimisation de volume a été effectuée pour les phases cristallines $L2_1$, $D0_3$, B2 et A2, en LSDA et en GGA, afin de chercher d'éventuelles modifications du paramètre de maille résultant du désordre chimique. Ces résultats sont résumés dans le tableau 3.3. Pour les paramètres de maille calculés en LSDA, les valeurs obtenues pour les phases $L2_1$, B2 et A2 sont extrêmement proches. La plus grande différence de paramètre de maille est trouvée dans ce cas entre les phases $L2_1$ et $D0_3$, avec une différence de seulement 0.9% entre ces deux valeurs. Pour les calculs en GGA, les paramètres de maille des différentes phases sont encore très proches, cette fois la plus grande différence par rapport au paramètre de maille de la phase ordonnée $L2_1$ est obtenue pour la phase A2, avec 0.78% de différence entre les paramètres de ces deux phases.

Les différences entre les paramètres de maille calculés pour ces quatre phases, quelle que soit la fonctionnelle utilisée, sont inférieures à 1%. Expérimentalement, les défauts structuraux (désordre chimique, défauts de stœchiométrie, lacunes, déformations tétraogonales dues à un désaccord paramétrique avec un substrat,...) peuvent causer de légères modifications du cristal, en particulier des modifications du paramètre de maille [47, 253, 254]. Ces changements structuraux sont néanmoins petits dans le cas de Co_2MnSi , avec par exemple une augmentation du paramètre de maille hors plan de 5.67 Å à 5.69 Å lors de l'introduction d'un désordre de type $D0_3$ [253]. Ils sont donc généralement négligés lors de calculs *ab initio* [68, 248, 249]. Nous considérerons donc, dans cette section, que le désordre chimique n'affecte pas significativement le volume de la cellule élémentaire et nous utiliserons donc le même paramètre de maille (a_0^{exp} ou a_0^{DFT}) quel que soit le taux de désordre.

3.3.2 Influence du désordre sur l'énergie de l'état fondamental

La variation de l'énergie de l'état fondamental E_0 en fonction des paramètres de désordre (x, y, z) de l'alliage de Co_2MnSi est tracée sur la figure 3.5.

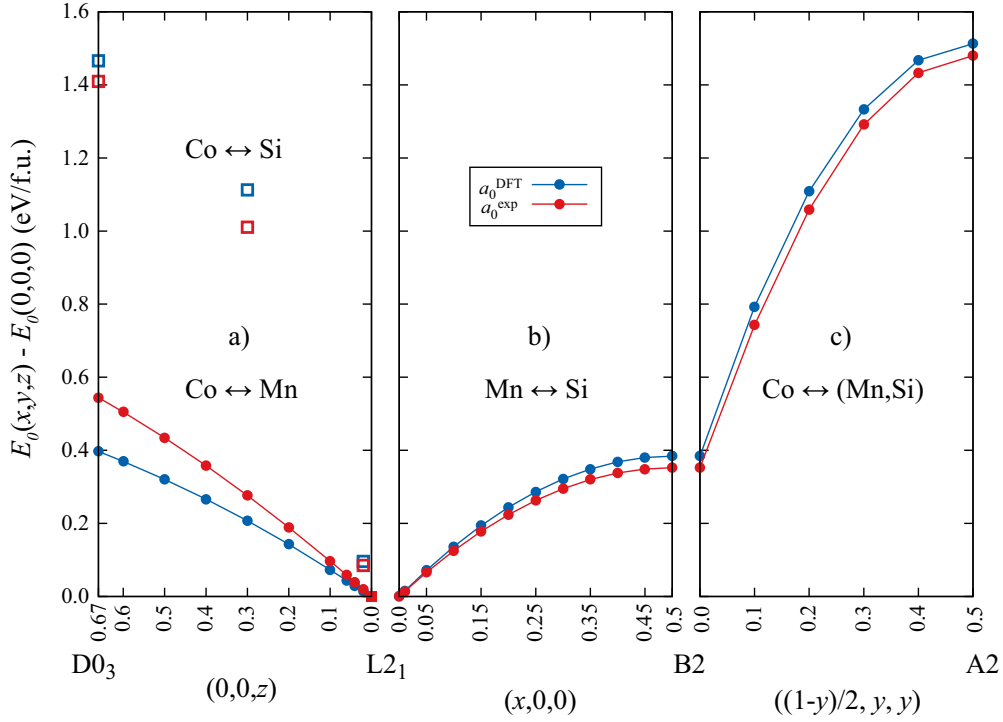


FIGURE 3.5 – Énergie de l'état fondamental E_0 de l'alliage de Co_2MnSi en fonction des taux de désordre (x, y, z) , et pour les deux valeurs du paramètre de maille a_0^{exp} et a_0^{DFT} . L'énergie de l'état fondamental des phases présentant un désordre de type $\text{D0}_3'$ est aussi représentée dans la partie a) du graphique, avec des symboles carrés, pour $z = 0.02, 1/3$ et $2/3$. L'énergie de l'état fondamental de la phase L2_1 $E_0(0,0,0)$ est prise comme référence.

La phase ordonnée L2_1 possède la plus basse énergie de l'état fondamental $E_0(0,0,0)$. Cette phase est donc la plus stable. L'énergie augmente de 0.55 eV entre la phase L2_1 et la phase D0_3 , lorsque le paramètre de maille expérimental est utilisé, comme représenté sur la figure 3.5.a. L'augmentation de l'énergie de l'état fondamental est plus faible entre les phases L2_1 et B2 (voir figure 3.5.b), elle est d'approximativement 0.352 eV pour le paramètre de maille expérimental.

L'énergie de l'état fondamental de phases cristallines impliquant des permutations Co/Si (phases intermédiaires de type A2 où $\text{D0}_3'$) croît rapidement lorsque le taux de désordre augmente. Les phases totalement désordonnées A2 et $\text{D0}_3'$ ont presque la même énergie de l'état fondamental, qui est supérieure à celle de la phase L2_1 d'environ 1.45 eV/f.u. et supérieure à celle des phases totalement désordonnées B2 et D0_3 de presque 1 eV/f.u. (voir figures 3.5.a et 3.5.c). La comparaison des énergies de l'état fondamental des phases totalement ordonnées ou désordonnées, montre que la configuration la plus stable du cristal est la phase ordonnée L2_1 , suivie de la phase B2 qui est légèrement plus stable que la phase D0_3 . Enfin, les phases $\text{D0}_3'$ et A2 sont les phases désordonnées les plus énergétiquement défavorables de l'alliage Co_2MnSi ; elles ne devraient donc pas être observées expérimentalement. Nos conclusions sont en accord avec les observations issues d'investigations expérimentales prédisant la présence de désordres de type D0_3 , comme par exemple celles présentées dans les références [13, 14]. Ces conclusions nous expliquent aussi pourquoi la phase $\text{D0}_3'$ n'a jamais été mentionnée dans la littérature : si des permutations Co/Si sont présents dans un échantillon, alors des permutations Co/Mn et Mn/Si ,

qui sont plus faciles à former, seront probablement aussi présents dans l'échantillon. Nous serons donc en présence d'une phase partiellement désordonnée de type A2 et non D0₃' partielle.

Nous devons noter que le classement de stabilité énergétique des phases totalement ordonnée et totalement désordonnées présenté dans le paragraphe précédent, peut varier lorsque l'on considère des désordres intermédiaires. C'est en particulier le cas lorsque l'on regarde des phases partiellement désordonnées de type D0₃ et de type B2 : une comparaison de l'énergie de l'état fondamental de deux phases cristallines présentant des taux de désordre impliquant la même proportion d'atomes de Mn permutés ($x = z$) montre que $E_0(0, 0, z) < E_0(x, 0, 0)$ pour $z = x < 0.35$, lorsque le paramètre de maille expérimental est employé. Cela est sans doute une des raisons expliquant la présence récurrente de phases partiellement désordonnées de type D0₃ dans les échantillons expérimentaux.

3.3.3 Influence du désordre sur les propriétés électroniques

Dans cette sous-section, nous allons décrire l'effet du désordre chimique sur les propriétés électroniques de l'alliage Co₂MnSi. Dans un premier temps, nous étudierons l'impact de ces défauts sur la densité d'états, nous regarderons ensuite comment ils affectent la fonction spectrale de Bloch de l'alliage.

a) Densité d'états

Les états électroniques du cristal de Co₂MnSi sont fortement modifiés par les différents types de désordre atomique qui peuvent exister dans cet alliage. Nous pouvons le constater en regardant la figure 3.2, où nous avons tracé la DOS totale ainsi que les contributions des différentes espèces chimiques et sites atomiques, pour les phases parfaitement ordonnée (L2₁) et parfaitement désordonnées (B2, D0₃, D0₃' et A2), pour les deux paramètres de maille a_0^{exp} et a_0^{DFT} .

Une comparaison entre les phases désordonnées et la phase parfaitement ordonnée montre que le désordre tend à globalement lisser les courbes de densité d'états et détruire la plupart des pics abrupts présents dans la DOS du cristal structurellement parfait. Le désordre ne diminue que légèrement la largeur de la bande interdite des électrons de spin minoritaire pour la phase parfaitement désordonnée B2. Le caractère demi-métallique de l'alliage n'est pas affecté pour ce type de désordre. Pour toutes les autres phases totalement désordonnées, le caractère demi-métallique de l'alliage est clairement détruit. Cela est dû au fait que toutes ces structures désordonnées impliquent des permutations entre des atomes de Co et les autres espèces chimiques du système. En effet, les échanges atomiques impliquant des atomes de Co modifient la première sphère de coordination de tous les sites atomiques avoisinants ; il en résulte l'apparition de nouveaux états électroniques dans la gamme d'énergie où la bande interdite du spin minoritaire était située pour la phase L2₁. Les nouveaux états électroniques de spin minoritaire qui apparaissent au niveau de Fermi sont principalement construits à partir des orbitales d des atomes de Co situés sur les sites atomiques Y pour la phase D0₃ (voir figure 3.2.c), ce qui est en accord avec des calculs effectués précédemment par Piccozzi et son équipe [62]. Pour la phase D0₃', les états de spin minoritaire au niveau de Fermi sont principalement construits à partir des orbitales d des atomes de Co présents sur les sites X et Z, mais une contribution des atomes de Mn est aussi présente (voir figure 3.2.d). Pour la phase A2, ces états sont construits à partir des orbitales d des atomes de Co et Mn, quels que soient leurs sites atomiques (voir figure 3.2.e).

Nous allons maintenant discuter les modifications des états électroniques induites par les différents types de désordre partiel dans le composé Co₂MnSi. La plus importante conséquence du désordre chimique est l'apparition de nouveaux états électroniques pouvant détruire la demi-métallité de l'alliage. Nous allons donc nous focaliser sur les variations de densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire et minoritaire, respectivement $n^\uparrow(E_F)$ et $n^\downarrow(E_F)$,

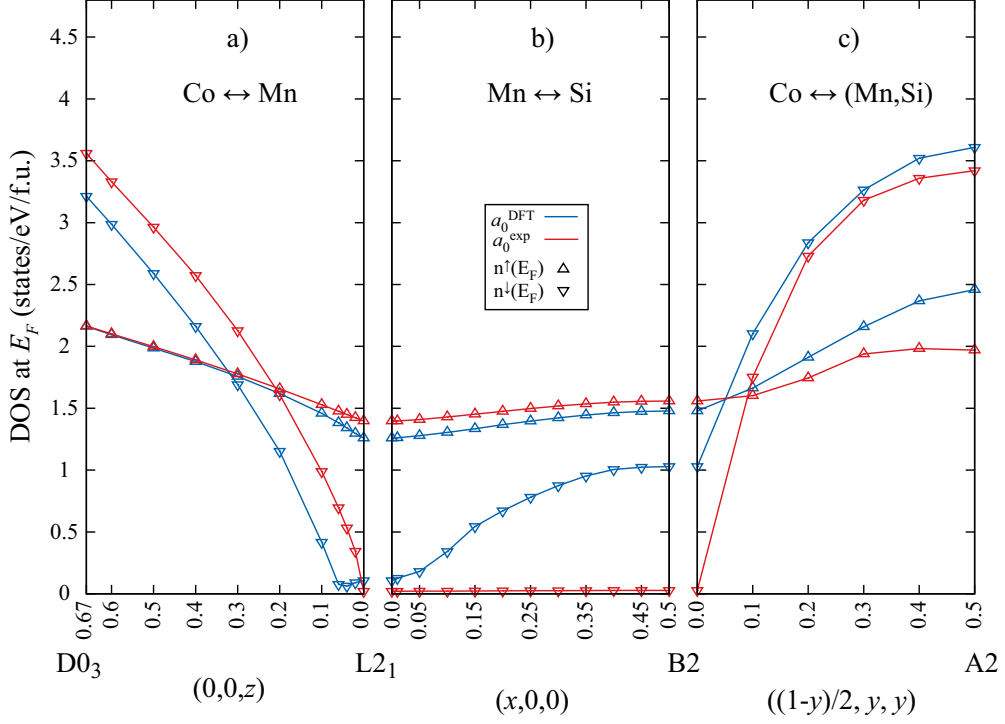


FIGURE 3.6 – DOS au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire [respectivement $n^\uparrow(E_F)$ et $n^\downarrow(E_F)$], en fonction des taux de désordre (x, y, z) et pour les deux valeurs du paramètre de maille a_0^{exp} et a_0^{DFT} .

qui sont représentées en fonction des taux de désordre (x, y, z) sur la figure 3.6. Pour un désordre partiel de type B2, le caractère demi-métallique de Co_2MnSi est préservé quelque soit le taux de désordre x , lorsque le paramètre de maille expérimental est employé (voir figure 3.6.b).

Les désordres partiels impliquant des permutations Co/Mn ont de plus fortes conséquences que ceux impliquant des permutations Mn/Si sur la densité d'états au niveau de Fermi résolue en spin. Des états électroniques induits par des désordres partiels de type D0_3 dans la gamme d'énergie correspondant à la bande interdite de la phase L2_1 apparaissent, même pour des valeurs extrêmement faibles du taux de désordre z . Certains de ces états peuvent être situés au niveau de Fermi et donc détruire la demi-métallicité de l'alliage, comme représenté sur la figure 3.6.a. Lorsque le paramètre de maille expérimental a_0^{exp} est employé, le gap est détruit même pour la plus petite valeur de z considérée ($z = 0.02$). Les permutations Co/Mn sont responsables d'une forte augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi $n^\downarrow(E_F)$ lorsque le taux de désordre z augmente. Il en découle un changement de signe de la polarisation en spin au niveau de Fermi $P(E_f) = \frac{n^\uparrow(E_F) - n^\downarrow(E_F)}{n^\uparrow(E_F) + n^\downarrow(E_F)}$ pour $z \approx 0.2$. Une forte augmentation de la DOS au niveau de Fermi peut aussi être observée lors de l'augmentation du taux de désordre partiel de type A2. Dans ce cas et lorsque a_0^{exp} est utilisé, la polarisation en spin au niveau de Fermi change de signe pour $y \approx 0.1$ (voir figure 3.6.c). Le caractère demi-métallique de l'alliage Co_2MnSi est donc fortement affecté par les désordres partiels impliquant des permutations Co/Mn, comme les désordres de type D0_3 où A2.

b) Fonction spectrale de Bloch

La fonction spectrale de Bloch des électrons de spin minoritaire et majoritaire de l'alliage Co_2MnSi est représentée sur la figure 3.7, pour des désordres partiels de type B2 avec $x = 0$ (phase L2_1), 0.05 et 0.25. Pour la phase L2_1 , la fonction spectrale de Bloch est identique aux

diagrammes de bandes représentés en figures 3.3 et 3.4. L'introduction d'un faible désordre de type B2 ($x = 0.05$) va épaissir et flouter les bandes d'énergie, ce qui fait apparaître des états électroniques diffus entre les bandes de la phase L2₁, dans toutes les directions de la zone de Brillouin et dans toute la gamme d'énergie représentée sur la figure. La bande interdite des électrons de spin minoritaire est cependant conservée. Un plus grand taux de désordre ($x = 0.25$) va amplifier ces effets, jusqu'à ce que les bandes d'origine deviennent indistingables. Cependant, encore une fois, la bande interdite des électrons de spin minoritaire est encore visible. Ce résultat est cohérent avec la description qualitative qui a été donnée en section 1.1.2 pour décrire la bande interdite des alliages full-Heusler : cette bande interdite provient de l'hybridation entre les orbitales atomiques des atomes de Co et de Mn ; les positions relatives des atomes de Co et des atomes de Mn restant inchangées pour des désordres partiels de type B2 (la bande interdite est conservée).

La fonction spectrale de Bloch des électrons de spin majoritaire et minoritaire est représentée sur la figure 3.8 pour des désordres partiels de type D0₃, avec des taux de désordre $z = 0$ (L2₁), $z = 0.06$ et $z = 0.3$. Encore une fois, le désordre chimique va globalement flouter les bandes autour du niveau de Fermi. Cependant, pour les désordres de type D0₃, les bandes les plus affectées par le désordre et qui apparaissent les plus floues sur cette figure correspondent à des états électroniques mettant en jeu les orbitales d des atomes de Mn. Le floutage des bandes est moins important pour les états électroniques qui sont surtout combinaisons linéaires d'orbitales d du Co (vers -2.5 eV et -1.5 eV pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire, respectivement). Le floutage des bandes est encore moins important pour les états qui sont surtout combinaisons linéaires d'orbitales p du silicium (en dessous de -3.5 eV et de -2.5 eV pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire, respectivement), car les atomes de silicium ne sont pas affectés par les désordres de type D0₃. Pour les électrons de spin minoritaire, une bande diffuse très peu dispersive apparaît près du niveau de Fermi à faible taux de désordre ($z = 0.06$) et détruit la demi-métalllicité du composé. Pour un désordre partiel de type D0₃ avec un taux de désordre de $z = 0.3$, la bande interdite des électrons de spin minoritaire n'est plus visible.

3.3.4 Influence du désordre sur les propriétés magnétiques statiques

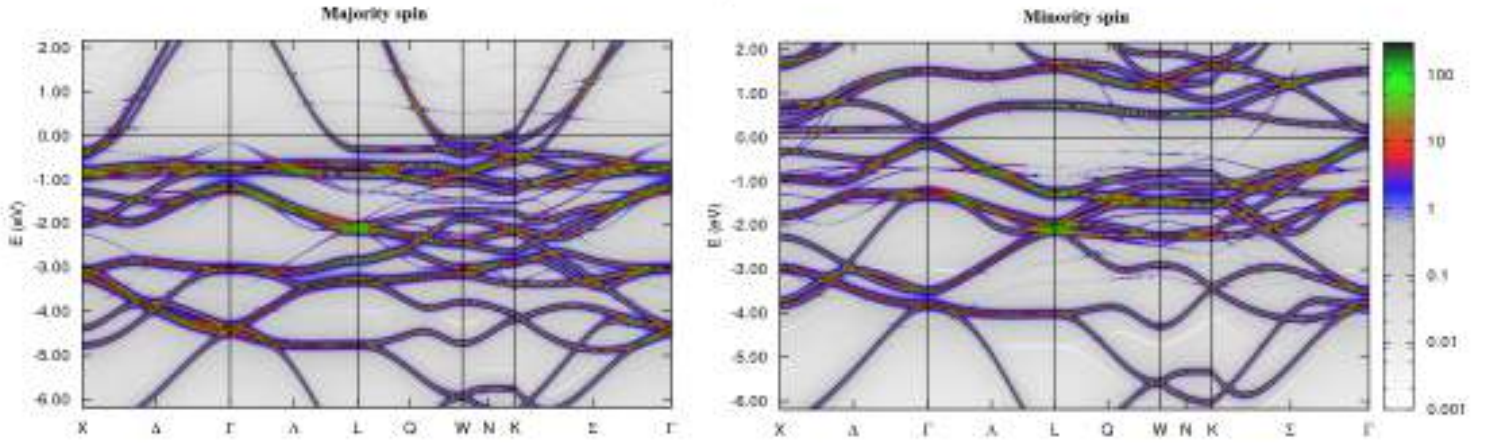
Cette sous-section est consacrée à l'étude de l'impact du désordre sur les propriétés magnétiques statiques de l'alliage Co₂MnSi. La première partie se concentre sur l'impact du désordre sur les moments magnétiques, la seconde se focalise sur les variations des intégrales d'échange résultant de désordres partiels de type D0₃ et la dernière partie s'intéresse aux variations des constantes d'échange D et A dues au désordre.

a) Moments magnétiques

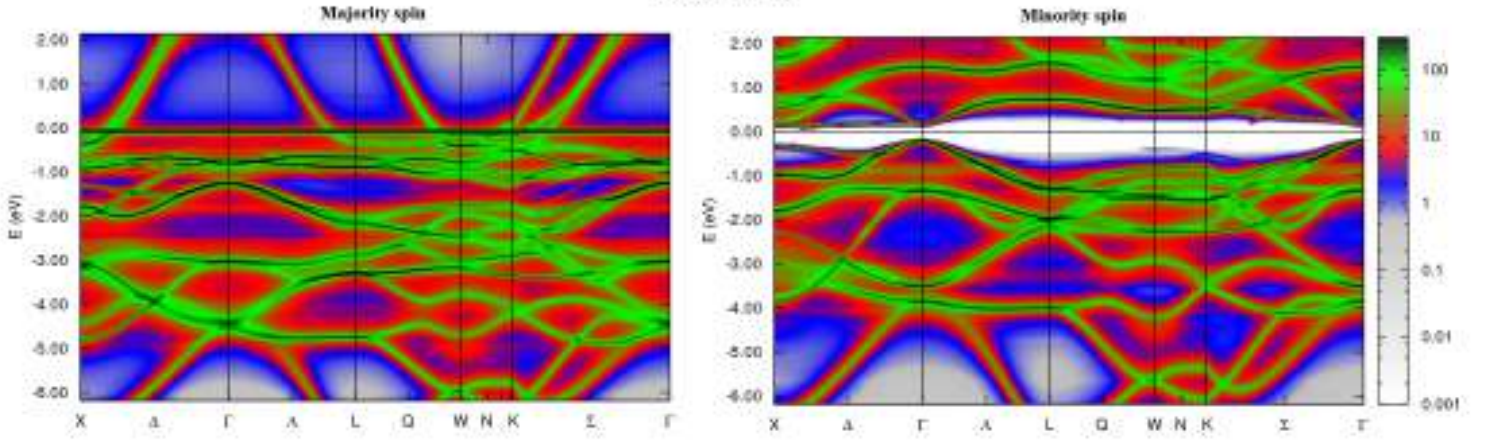
Le moment magnétique total (spin+orbital) par f.u. de Co₂MnSi est tracé en fonction des taux de désordre (x, y, z) sur la figure 3.9.

La valeur du moment magnétique total n'est que peu affectée par les permutations Mn/Si lorsque le calcul est effectué avec le paramètre maille expérimental a_0^{exp} . Elle reste presque constante (voir figure 3.9.b), autour de $\approx 5\mu_B$, lorsque x , le taux de désordre de type B2, augmente. Le moment magnétique total varie par contre de manière significative lorsque z augmente pour un désordre de type D0₃ : la valeur de M_{tot} évolue presque linéairement de $\approx 5\mu_B$ à $\approx 3.35\mu_B$ entre la phase totalement ordonnée L2₁ et la phase totalement désordonnée D0₃ (voir figure 3.9.a). Cette décroissance est en accord avec les résultats de Piccozzi *et al.* [62]. Ces derniers trouvent un moment magnétique de spin de $4.5\mu_B$ pour une supercellule ayant un taux de désordre équivalent à $z = 0.125$. En analysant la figure 3.10.a, qui décrit les variations du moment magnétique de spin moyen M_{spin} des différents atomes en fonction des taux de désordre

L₂ phase



B2 phase, $x=0.05$



B2 phase, $x=0.25$

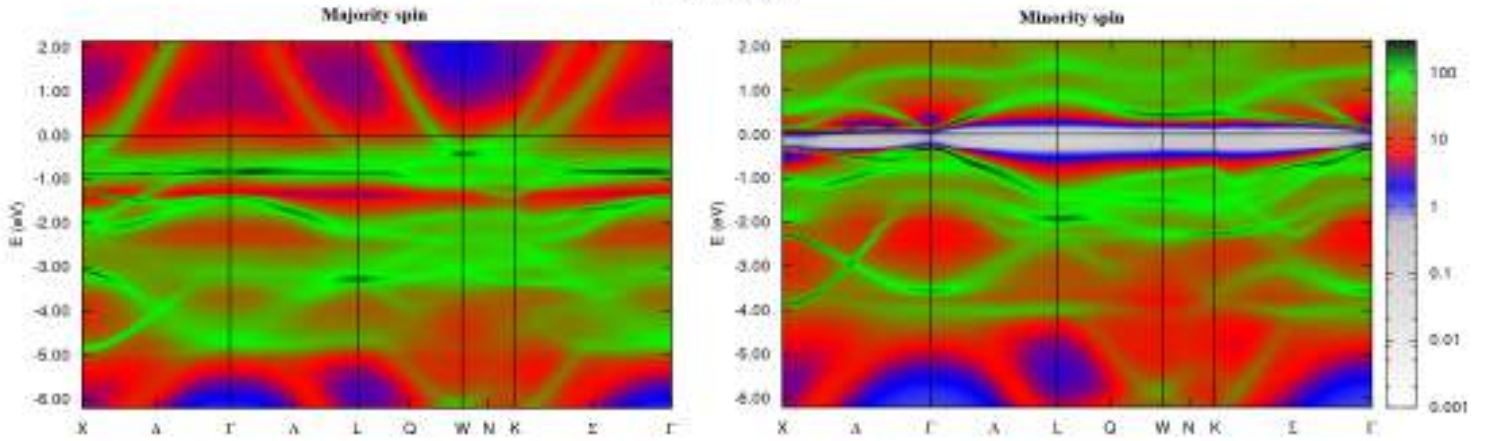


FIGURE 3.7 – Fonction spectrale de Bloch pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire de l’alliage d’Heusler Co_2MnSi en phase B2 partiellement désordonnée avec les taux de désordre $x = 0$ (L₂), 0.05 et 0.25.

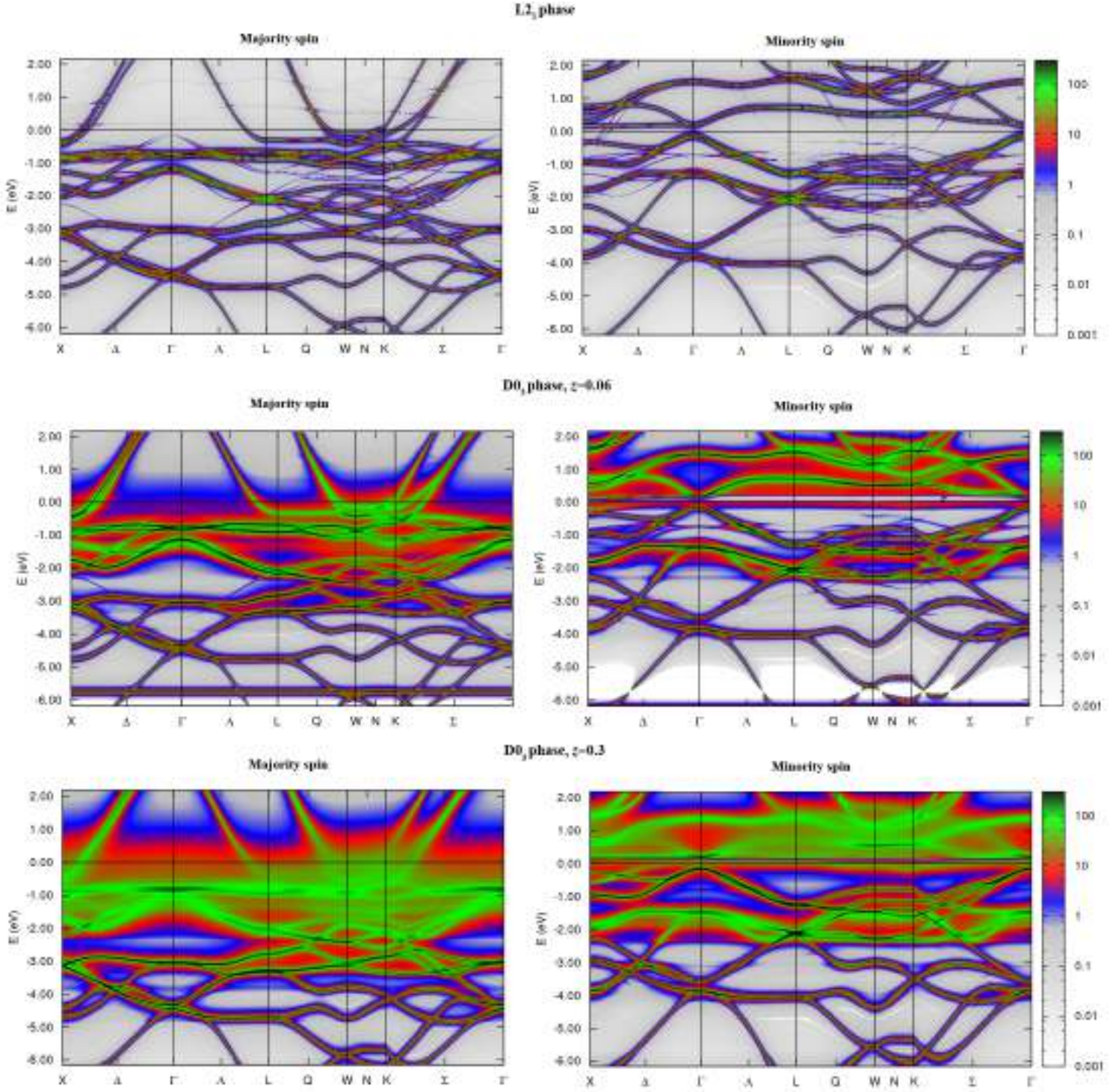


FIGURE 3.8 – Fonction spectrale de Bloch pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire de l’alliage d’Heusler Co_2MnSi en phase D0_3 partiellement désordonnée, avec les taux de désordre $z = 0$ (L2_1), 0.06 et 0.3.

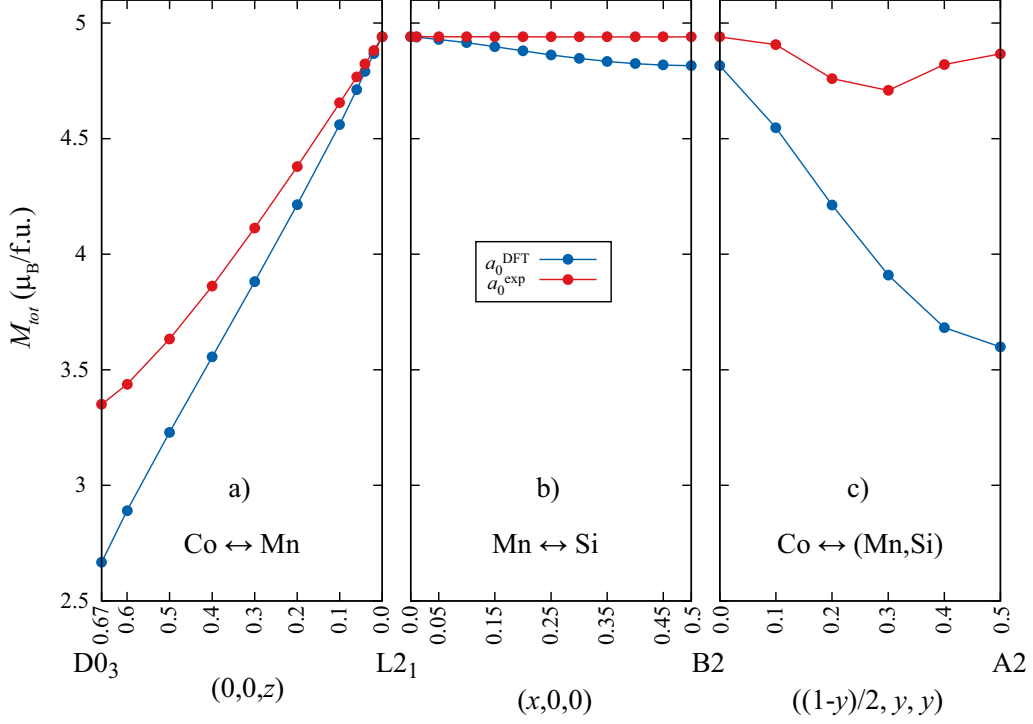


FIGURE 3.9 – Moment magnétique total M_{tot} par f.u. en fonction des taux de désordres (x, y, z) et pour les deux valeurs du paramètre de maille a_0^{exp} et a_0^{DFT} .

(x, y, z) , nous pouvons constater que cette forte décroissance est en grande partie due à la réduction du moment magnétique de spin moyen des atomes de Mn, dont la valeur en phase D0₃ est inférieure de $2 \mu_B$ par rapport à la valeur en phase L2₁.

Les résultats présentés sur la figure 3.10 correspondent à la moyenne des moments magnétiques de spin calculés pour chaque espèce chimique sur les différents sites atomiques du cristal. Ces moments magnétiques de spin atomiques peuvent avoir différentes valeurs selon le site sur lequel se trouve l'atome. Ces valeurs sont représentées sur la figure 3.11 en fonction du taux de désordre de type D0₃ et de type A2. Ces variations sont particulièrement importantes pour les atomes de Mn. Le moment magnétique de spin des Mn situés sur les sites Y est grand et prend des valeurs proches de celles calculées pour la phase L2₁ (la structure cristalline d'un alliage full-Heusler, avec la localisation des sites X, Y et Z, est rappelée sur la figure 3.12.a). Dans le cas d'un désordre de type D0₃, le moment magnétique de spin des atomes de Mn en site Y décroît seulement de 3.02 à $2.58 \mu_B$ lorsque z augmente de 0 à $2/3$. Celui des atomes de Mn situés sur les sites X est par contre faible. Il varie de $-0.75 \mu_B$ pour $z = 0.02$ à $0.19 \mu_B$ pour $z = \frac{2}{3}$. La forte décroissance du moment magnétique de spin des atomes de Mn est donc principalement due au nombre croissant de Mn situés sur les sites X (qui ont un faible moment magnétique de spin en moyenne) lorsque le désordre de type D0₃ augmente.

Un ordre antiferromagnétique existe entre les atomes de Mn situés sur les sites X et les autres atomes magnétiques pour les faibles taux de désordre de type D0₃. Cet ordre devient ferromagnétique lorsque $z \geq 0.54$ (lorsque a_0^{exp} est utilisé). Ces variations sont vraisemblablement dues au fait que la distance entre deux types d'atomes peut changer à cause du désordre : dans la phase parfaitement ordonnée L2₁, les atomes de Co et de Mn sont respectivement situés sur les sites X et Y. La plus petite distance entre les différents atomes magnétiques est donnée par $d_{CoMn} \approx 0.433 a_0$, $d_{CoCo} = 0.5 a_0$ et $d_{MnMn} \approx 0.707 a_0$ (voir tableau 1.1). Il résulte de ces distances inter-atomiques un fort couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques de spin des atomes de Co et de Mn et un couplage ferromagnétique plus faible entre paires d'atomes

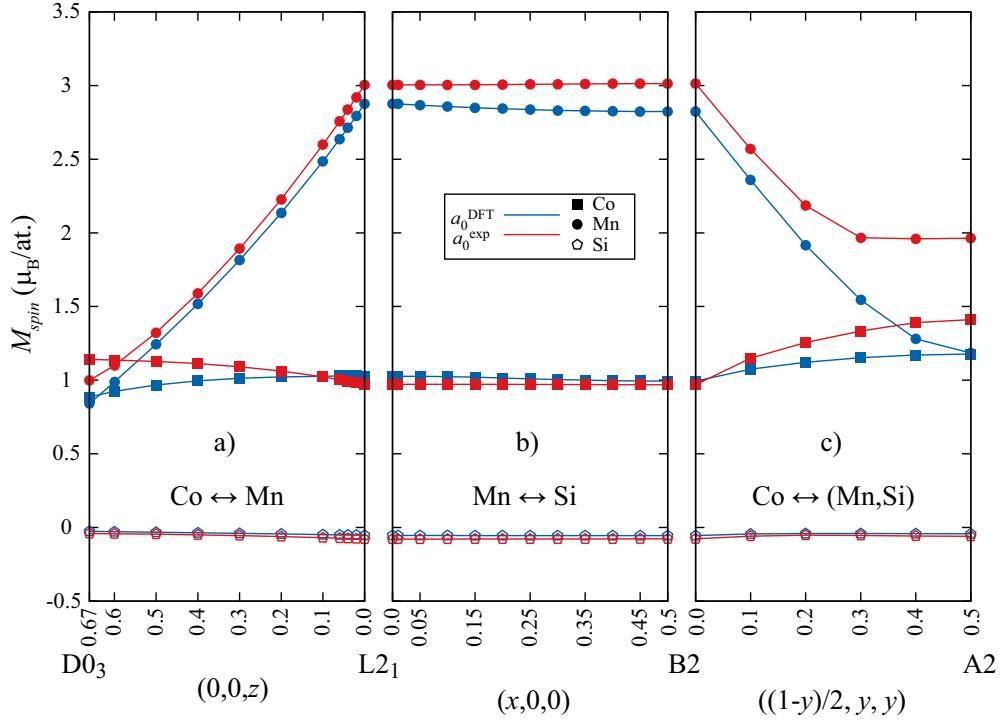


FIGURE 3.10 – Moment magnétique de spin moyen M_{spin} des différents atomes, en fonction des taux de désordres (x, y, z) et pour les deux valeurs du paramètre de maille a_0^{exp} et a_0^{DFT} .

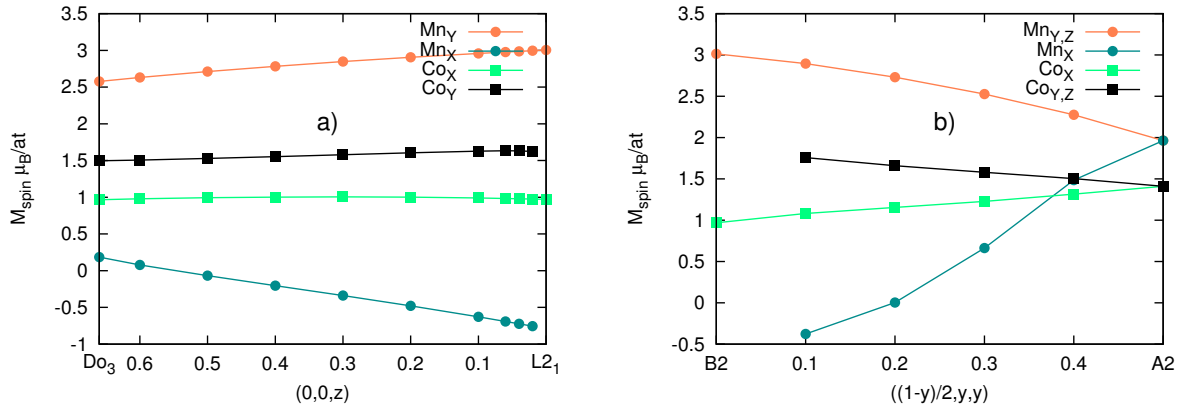


FIGURE 3.11 – Moment atomique de spin M_{spin} par site atomique des atomes de Co et de Mn calculés avec a_0^{exp} pour : a) les désordres de type D03 et b) les désordres de type A2.

de Co et paires d'atomes de Mn [255]. Faire intervenir des atomes de Co et de Mn va réduire certaines de ces distances. On pourra alors avoir : $d_{MnMn} \approx 0.433 a_0$ et $d_{CoCo} \approx 0.433 a_0$. Ces modifications de la distance entre atomes magnétiques sont susceptibles de changer le couplage entre leurs moments magnétiques. On peut le comprendre en considérant la courbe de Bethe-Slater, représentée sur la figure 3.12.b, qui décrit le couplage magnétique en fonction de la distance entre atomes magnétiques. La structure magnétique de l'alliage et son ordre magnétique résultent de la compétition entre les couplages ferromagnétiques décrits pour la phase L21 et les nouveaux couplages antiferromagnétiques provenant des permutations atomiques présents dans les phases cristallines exhibant un désordre de type D03. Cette compétition entre interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques peut être la raison pour laquelle les Mn ont un moment

de spin bien plus petit lorsqu'ils sont situés sur le site X que lorsqu'ils sont situés sur le site Y.

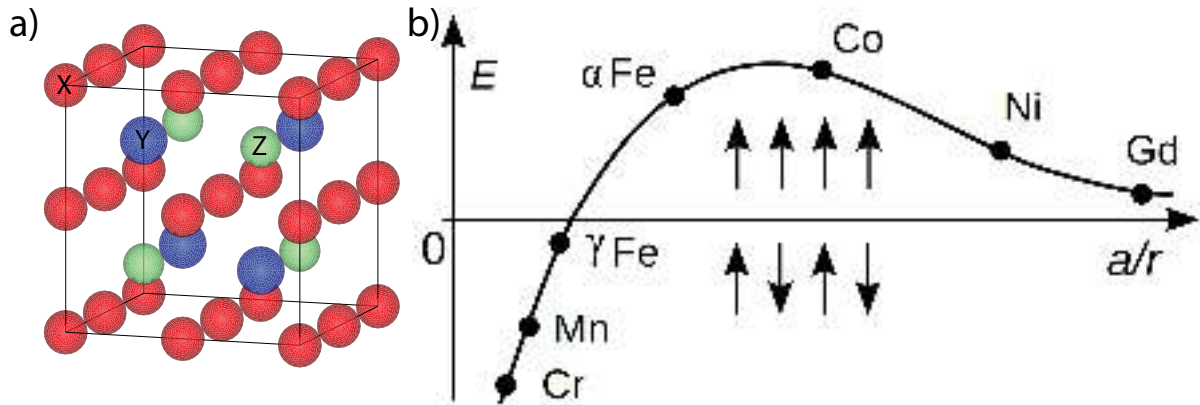


FIGURE 3.12 – a) Structure cristalline d'un alliage full-Heusler, b) Variation qualitative de l'énergie d'échange pour des métaux de transition magnétiques massifs, en fonction du ratio entre la distance interatomique a et le rayon r de la sphère délimitée par les électrons $3d$ de l'espèce chimique considérée. Cette image est issue du site https://en.wikipedia.org/wiki/Bethe-Slater_curve.

L'ordre magnétique dépend du désordre atomique, puisque le nombre moyen de couples d'atomes premiers voisins Co_X/Co_Y , Co_X/Mn_Y et Mn_X/Mn_Y dépend fortement de z . L'analyse rigoureuse des interactions magnétiques à l'œuvre dans les désordres partiels de type D0_3 nous a conduit à étudier, dans la section 3.3.5.b, la variation des constantes de couplage magnétique en fonction du taux de désordre. Ces résultats sont quantitativement en accord avec ceux de l'équipe à Picozzi [62], qui a considéré une unique permutation Co/Mn dans une supercellule relativement grande. Cette configuration correspond à une faible valeur de z ($z = 0.125$). Ces derniers ont trouvé un couplage antiferromagnétique entre les moments magnétiques de spin des Mn situés en site X ($-0.83 \mu_B$ alors que nos calculs donnent $-0.75 \mu_B$) et ceux des autres atomes magnétiques. Le fait que l'ordre magnétique d'un alliage complexe dépende du désordre atomique a déjà été étudié pour plusieurs composés full-Heusler, comme Co_2CrAl , [256] Ni_2MnAl , [257] Ni_2MnGa , [258] Fe_2VAl , [259] et pour l'alliage MnCo [260, 261, 262].

Pour les désordres partiels intermédiaires entre ceux des phases B2 et A2 (voir figure 3.9.c), le moment magnétique total de l'alliage ne se comporte pas de manière monotone lorsque le calcul est effectué avec le paramètre de maille expérimental. Cela peut être analysé plus en détail, en regardant la dépendance du moment magnétique de spin moyen des divers atomes. Sur la figure 3.10.c, nous pouvons voir que la décroissance du moment magnétique de spin moyen des atomes de Mn est plus grande que l'augmentation du moment magnétique de spin moyen des atomes de Co, lorsque y varie de 0 à 0.3, ce qui explique la décroissance globale du moment magnétique de spin par formule unité pour ces taux de désordre. Lorsque $y \geq 0.3$, par contre, le moment magnétique de spin moyen des atomes de Mn reste constant alors que celui des atomes de Co augmente, expliquant ainsi la légère augmentation du moment magnétique total lorsque le taux de désordre y se rapproche de celui de la phase A2 . Comme pour la phase D0_3 , les moments magnétiques de spin représentés sur la figure 3.10 sont des valeurs moyennes calculées à partir des moments magnétiques des atomes sur les différents sites atomiques. Encore une fois, le moment magnétique des atomes de Mn situés en site X est petit et négatif pour les faibles taux de désordre, comme représenté sur la figure 3.11. Cet ordre antiferromagnétique disparaît rapidement lorsque le désordre augmente. Une interprétation microscopique en termes de couplages ferromagnétiques et antiferromagnétiques est plus compliquée à réaliser, car les moments magnétiques sont maintenant gouvernés par les permutations Co/Mn , mais aussi par

les permutations Co/Si.

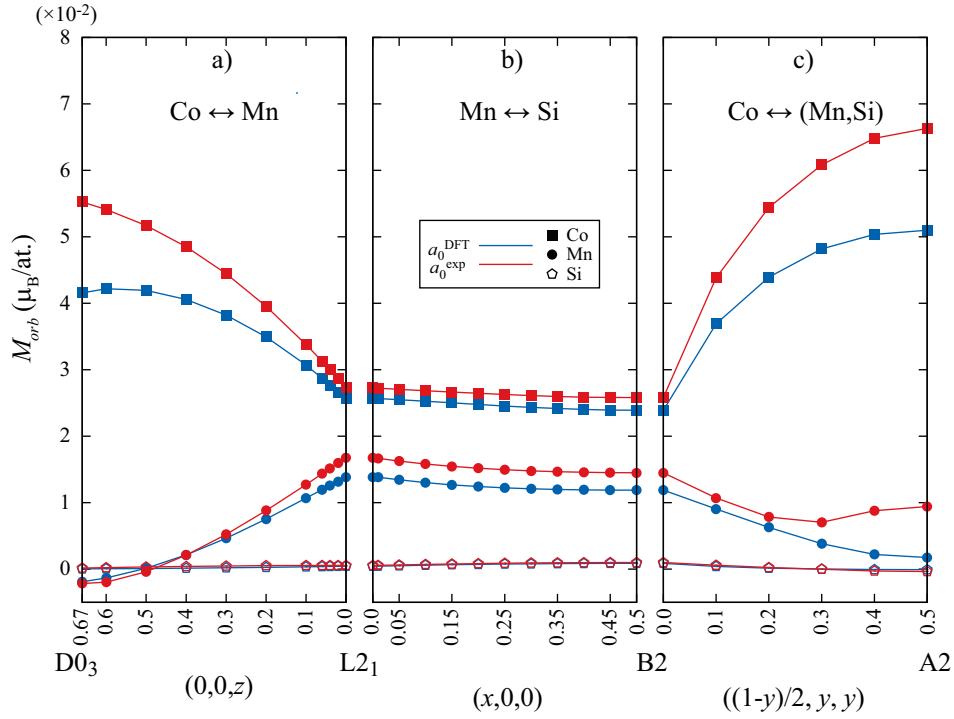


FIGURE 3.13 – Moment magnétique orbital moyen M_{orb} des différents atomes, en fonction des taux de désordre (x, y, z) et pour les deux valeurs du paramètre de maille a_0^{exp} et a_0^{DFT} .

Des expériences de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) ont été effectuées sur des échantillons de Co_2MnSi dans les références [252, 263, 264] et les résultats ont été utilisés pour extraire la valeur des moments magnétiques atomiques : $M_{spin} = 0.96 \mu_B$ et $M_{orb} = 0.034 \mu_B$ pour les atomes de Co et $M_{spin} = 2.59 \mu_B$ et $M_{orb} = 0.020 \mu_B$ pour les atomes de Mn [252]. La différence entre les moments magnétiques mesurés et ceux calculés pour la phase $L2_1$ peut bien entendu être expliquée par le désaccord habituel observé entre résultats numériques obtenus avec des calculs DFT et des mesures expérimentales ; cette différence peut néanmoins aussi être expliquée, selon les courbes représentées sur les figures 3.10 et 3.13, comme la possible indication de la présence d'un faible désordre de type $D0_3$ (avec $z = 0.1$) ou d'un faible désordre de type $A2$ dans l'échantillon utilisé pour la mesure XMCD de la référence [252]. Nous devons cependant remarquer qu'une comparaison entre les moments magnétiques calculés par des méthodes basées sur la DFT et ceux mesurés via des techniques de XMCD n'est pas triviale et doit être effectuée avec précaution, entre autres, à cause des limitations que présentent les règles de somme de la spectroscopie par XMCD pour l'obtention des moments magnétiques [265, 266, 267]. En particulier, d'importants paramètres qui entrent dans ces règles de somme ne sont pas connus et doivent être estimés (c'est le cas du nombre de trous dans les bandes d) ou négligés (comme l'opérateur dipolaire magnétique T_z). De plus, le fait que le moment magnétique orbital mesuré soit légèrement supérieur à celui obtenu à partir de nos calculs n'est pas étonnant : les méthodes DFT sont en effet connues pour mieux estimer les moments magnétiques de spin que les moments magnétiques orbitaux des métaux de transition. Nos calculs des moments magnétiques de spin et orbitaux donnent néanmoins un jeu de valeurs additionnelles sur les propriétés magnétiques statiques, dans lequel les différents moments peuvent être considérés indépendamment les uns des autres, pour étudier les conséquences d'un désordre atomique partiel dans des alliages tels que Co_2MnSi .

Le facteur de Landé g est un autre paramètre intéressant pouvant être mesuré et donnant des

informations sur le rapport entre le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin du système. Dans les matériaux ferromagnétiques doux, le facteur de Landé s'exprime comme $(g-2) = 2 \frac{M_{orb}}{M_{spin}}$, où M_{orb} et M_{spin} sont respectivement les moments magnétiques de spin et orbital par formule unité de l'alliage. De plus, le facteur de Landé est aussi particulièrement important pour les mesures de dynamique de l'aimantation, puisqu'il joue un rôle dans les résonances ferromagnétiques et dans la fréquence des ondes de spin d'un matériau magnétique. Il est en effet utilisé pour définir le facteur gyromagnétique γ présent dans l'équation de Landau-Lifshitz (voir annexe A). γ est défini de la façon suivante : $\gamma = \frac{g \times |e|}{2m_e}$, où e et m_e sont la charge et la masse de l'électron. Les résultats présentés dans les figures 3.10 et 3.13 peuvent donc être utilisés pour calculer l'influence du désordre sur le facteur de Landé. Nous avons trouvé que $(g-2)$ prend les valeurs 0.023, 0.067, 0.027 et 0.060, respectivement pour les phases L2₁, D0₃, B2, et A2 de l'alliage de Co₂MnSi, lorsque le calcul est effectué avec a_0^{exp} . Des valeurs expérimentales du facteur de Landé ont été mesurées et sont comprises entre 2.00 et 2.06 selon les références [268, 269, 270]. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que nos valeurs calculées. D'autres valeurs du facteur de Landé ont été extraites de mesures FMR réalisées dans notre laboratoire sur des échantillons avec divers taux de désordre. Ces résultats sont présentés en détails dans la référence [243]. Le facteur de Landé augmente avec le nombre de permutations Co/Mn, de façon cohérente avec la croissance du moment orbital induite par ce type de désordre et prédite par nos calculs. Les échantillons présentant un ordre L2₁ et B2 ont la même valeur du facteur de Landé, ce qui est en accord avec nos calculs montrant que la valeur des moments magnétiques varient peu pour ces types de désordre.

b) Intégrales d'échange J_{ij}

Nous présentons dans cette section nos résultats liés aux intégrales d'échanges J_{ij} . La présentation exhaustive des effets du désordre sur ces intégrales est exclue car le nombre d'intégrales J_{ij} à considérer peut devenir grand en présence de désordre, même lorsqu'on ne considère que les couplages entre les moments magnétiques portés par les deux métaux de transition potentiellement répartis sur trois sites atomiques différents. Nous ne donnerons dans un premier temps les valeurs des intégrales d'échange que pour la phase L2₁ de Co₂MnSi. Nous nous limiterons ensuite à donner la valeur de ces intégrales dans le cas de désordres partiels de type D0₃, pour comprendre les modifications des couplages en fonction du taux de désordre. Nous pourrions ainsi déterminer l'origine du moment magnétique de spin négatif des atomes Mn_x présenté dans la sous-section précédente. Nous étudierons, dans la sous-section suivante, l'effet d'un désordre partiel de type B2, A2 ou D0₃ sur les constantes d'échange D et A, calculées à température nulle grâce aux intégrales d'échanges et qui sont accessibles expérimentalement. Le calcul des intégrales d'échanges a seulement été effectué pour le paramètre de maille expérimental a_0^{exp} . Par conséquent, tous les résultats sont présentés ici pour ce paramètre de maille, y compris les résultats issus de la littérature que nous comparons aux nôtres dans le tableau 3.4.

Etat de l'art pour la phase L2₁ : Les intégrales d'échange de la phase L2₁, calculées grâce à la méthode décrite en section 2.4.6 sont, avec d'autres résultats de la littérature, répertoriées dans le tableau 3.4. Nous pouvons premièrement constater que de grands écarts quantitatifs sont visible d'une méthode de calcul à une autre. La valeur de l'intégrale d'échange J_{Co-Mn} est par exemple 11 fois plus grande dans la référence [255] que dans la référence [271]. Lorsque la même méthode est employée, une variation des paramètres de calcul peut aussi produire un changement significatif de la valeur des intégrales d'échanges : les auteurs de la référence [46] utilisent le même code que nous, pourtant les résultats de leurs calculs sont quantitativement différents des nôtres (KKR, LSDA, $l_{max} = 4$ [Thèse]). Notre valeur de l'intégrale d'échange entre atomes Co₁ et Co₂ premiers voisins est par exemple plus de deux fois plus petite que celle de l'équipe de Chico *et al.* [46]. La valeur de J_{Co-Mn} est quand à elle 26% plus petite dans notre cas. En refaisant

TABLE 3.4 – Intégrales d'échange de l'alliage Co_2MnSi en phase L2_1 , calculées dans cette thèse et comparées aux résultats théoriques de la littérature. Les sites atomiques occupés par les atomes de cobalt pouvant être décrits comme l'association de deux sous-réseaux *cfc*, Co_1 et Co_2 désignent les atomes de Co équivalents répartis sur chacun de ces deux sous-réseaux.

	J_{ij} (meV)			
	Premiers voisins			
	$\text{Co}_1\text{-Co}_1$	$\text{Co}_1\text{-Co}_2$	Co-Mn	Mn-Mn
ASW ^a , GGA, frozen-magnon [271]	-0.272	2.381	13.606	2.041
FLAPW, GGA [272]	0	10.204	39.457	4.762
TB-LMTO-ASA ^b , LDA, RSA ^c adiabatic [255]	–	35.375	155.105	25.171
TB-LMTO-ASA, LDA, RSA LWA ^d [255]	–	21.361	138.778	24.898
KKR, LSDA [46]	0.952	4.014	16.830	1.687
KKR, LSDA, $l_{\max} = 2$ [Thèse]	0.0544	3.293	16.912	0.789
KKR, LSDA, $l_{\max} = 4$ [Thèse]	-0.082	1.714	13.415	1.184
Seconds voisins				
KKR, LSDA [46]	0.952	0	0	1.007
KKR, LSDA, $l_{\max} = 2$ [Thèse]	1.020	0.054	0.531	1.102
KKR, LSDA, $l_{\max} = 4$ [Thèse]	0.735	0.776	0.816	1.007

^a : Tight-binding linear muffin-tin orbital

^b : Full-potential linearized-augmented plane-wave

^c : Rigid spin approximation

^d : Long wave approximation

des calculs avec un l_{\max} plus petit (KKR, LSDA, $l_{\max} = 2$ [Thèse]), nous avons cependant pu retrouver un accord quantitatif plus satisfaisant avec la référence [46], comme nous pouvons le voir dans le tableau 3.4. Il est donc délicat de donner des valeurs absolues des intégrales d'échange avec ces méthodes : seule une comparaison quantitative entre résultats calculés pour des systèmes différents avec la même méthode et les mêmes paramètres est envisageable. Par la suite, tous les résultats seront discutés pour le paramètre $l_{\max} = 4$ habituel.

Qualitativement, les tendances sont par contre les mêmes pour tous les calculs du tableau 3.4 : le couplage magnétique entre les atomes Co_1 et Co_1 est a priori négligeable, l'interaction entre les atomes de Mn et de Co premiers voisins est la plus forte et finalement, les interactions $J_{\text{Co}_1\text{-Co}_2}$ et $J_{\text{Mn-Mn}}$ sont du même ordre de grandeur et environ 5 à 10 fois plus petites.

Intégrales d'échange pour des désordres partiels de type D0_3 : Les intégrales d'échange entre différentes espèces chimiques sont représentées sur la figure 3.14, en fonction de la distance entre atomes et pour les deux taux de désordre partiel de type D0_3 : $z = 0.06$ et $z = 0.6$. Nous pouvons constater sur la figure 3.14.c, que si le moment magnétique des atomes de manganèse situés en site X (Mn_X) est négatif à faible taux de désordre de type D0_3 , c'est à cause du couplage antiferromagnétique avec les atomes de Co présents sur les sites Y (Co_Y)³. A plus fort désordre partiel de type D0_3 , le moment magnétique de spin des atomes Mn_X devient faiblement positif. Nous pouvons constater grâce au graphe 3.14.d, que le faible moment magnétique de spin de cet atome résulte de la compétition entre les interactions ferromagnétiques avec les Co_Y et des interactions antiferromagnétiques avec les atomes Mn_Y . Lorsque le désordre partiel de type D0_3

3. Dans l'article [241], nous avons postulé que le moment magnétique négatif des atomes Mn_X à faible désordre partiel de type D0_3 résultait probablement d'un couplage antiferromagnétique avec les atomes Mn_Y premiers voisins. Nous avons aussi postulé que ce dernier devenait ferromagnétique avec la diminution du nombre d'atomes Mn_Y premiers voisins d'un atome permuté Mn_X lors de l'augmentation de z . Cet postulat, énoncé avant l'étude présentée dans cette section, était donc faux.

	D (meV.Å ²)
Valeurs expérimentales	534 [276] ; 575± 20 [277]
KKR, LSDA [46]	516
Thèse, KKR, LSDA, $l_{max} = 2$	529
Thèse, KKR, LSDA, $l_{max} = 4$	622.4

TABLE 3.5 – Constante de rigidité d’ondes de spin D de la phase $L2_1$ de l’alliage Co_2MnSi , calculée dans cette thèse et comparée aux résultats théoriques et expérimentaux de la littérature.

augmente, le couplage entre Mn_X et Co_Y devient en effet ferromagnétique et celui entre atomes Mn_X et Mn_Y devient antiferromagnétique. L’intégrale d’échange entre deux atomes est donc fortement influencée par l’environnement chimique avoisinant.

c) Constantes d’échange D et A

A partir des intégrales d’échange, nous avons calculé la constante de rigidité d’onde de spin D (*spin-wave stiffness*) et la constante de rigidité d’échange A (*exchange stiffness*) [273], à 0 K pour chaque type de taux de désordre et en fonction du taux de désordre. Ces quantités nous intéressent particulièrement, car contrairement aux intégrales d’échange, elle peuvent être mesurées expérimentalement. Pour le calcul de D , nous avons utilisé la méthode décrite par Pajda *et al.* dans l’article [274]. Comme préconisé par les auteurs de l’article, pour éviter des problèmes de convergence résultant d’oscillations des J_{ij} avec la distance, le paramètre de convergence η a été introduit. La valeurs de D est donc calculée dans la limite $\eta \rightarrow 0$. La formule donnée dans la référence [274] a été complétée pour être utilisée avec des alliages désordonnés dont les propriétés électroniques ont été calculées grâce à l’approximation CPA :

$$D = \frac{2}{3} \sum_{i,j} \frac{p_i p_j \cdot J_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} |r_{ij}|^2 \exp\left(-\eta \frac{r_{ij}}{a_{lat}}\right) \quad (3.1)$$

Dans cette équation, J_{ij} est l’intégrale d’échange entre les atomes i et j , p_i (p_j) est le taux d’occupation de l’atome i (j) sur le site atomique considéré. m_i (m_j) est le moment magnétique de l’atome i (j) sur ce site atomique, $|r_{ij}|$ la distance entre les atomes i et j . Finalement, a_{lat} est le paramètre de maille de l’alliage. Pour assurer la convergence de la somme, les intégrales d’échange ont, pour chaque atome considéré, été calculées jusqu’à des distances valant six fois le paramètre de maille.

A partir des valeurs de D , les valeurs de la constante de rigidité d’échange A ont été calculées à 0 K grâce à la formule suivante [275] :

$$A(0 \text{ K}) = \frac{DM_S(0 \text{ K})}{2g\mu_B} \quad (3.2)$$

où M_S est l’aimantation du système à température nulle, g le facteur de Landé, et μ_B le magnéton de Bohr.

Les valeurs de D calculées et mesurées pour la phase $L2_1$ sont répertoriées sur le tableau 3.5. Nous pouvons d’abord constater, encore une fois, que la valeur calculée avec $l_{max} = 2$ est plus proche de celle de la référence [46] qui utilise les même outils numériques que nous. En comparant avec les résultats expérimentaux, nous pouvons aussi remarquer que la valeur $l_{max} = 2$ est plus proche des résultats expérimentaux. Augmenter la valeur de l_{max} ne conduit donc pas nécessairement à une valeur plus proche de l’expérience. Tous nos calculs de structure électronique

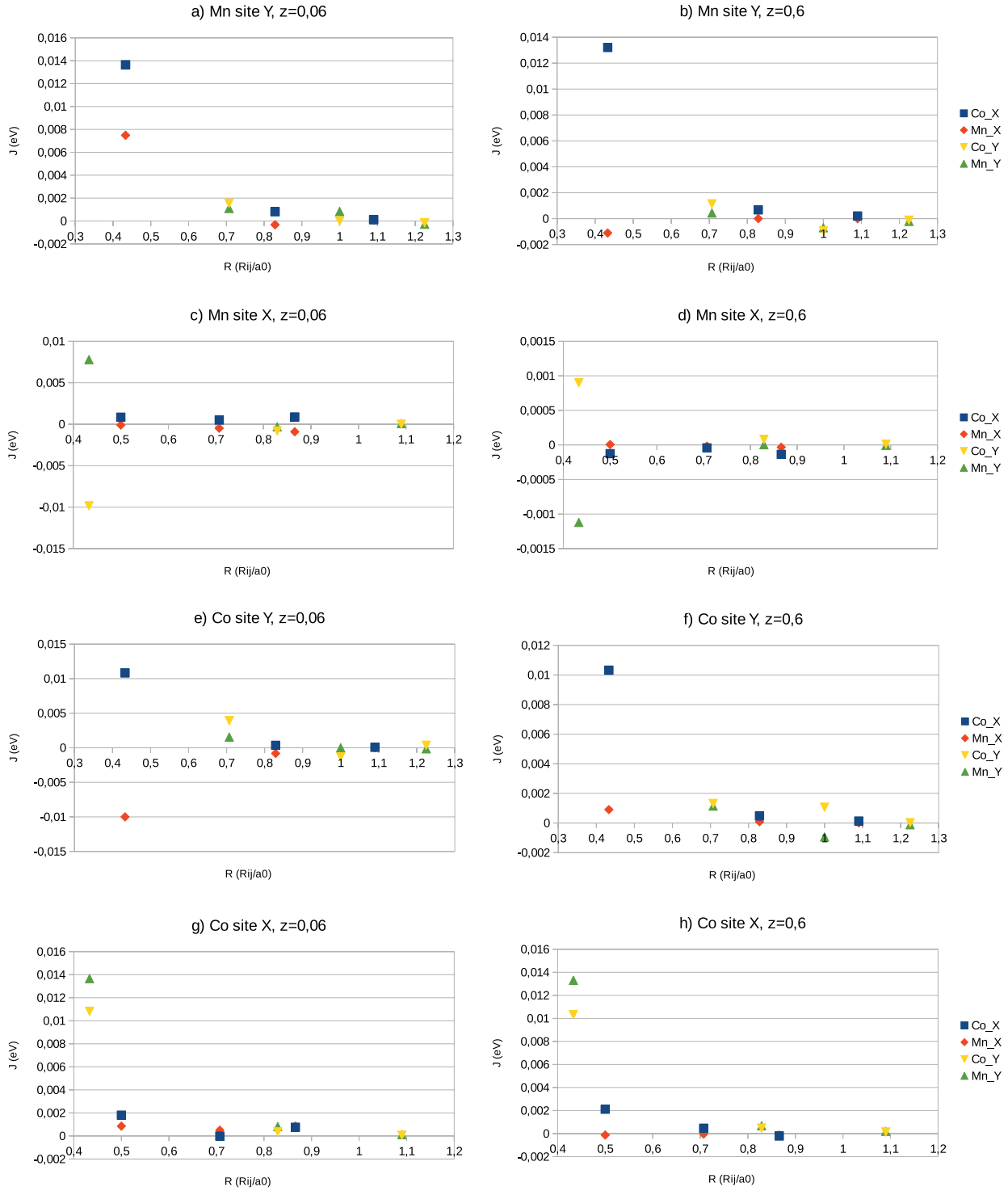


FIGURE 3.14 – Intégrales d'échange par espèce chimique magnétique et par site atomique, en fonction de la distance entre atomes magnétiques, pour un désordre partiel de type $D0_3$ avec $z = 0.06$ (graphes a, c, e, g) et $z = 0.6$ (graphes b, d, f, h).

ont cependant été effectués avec $l_{max} = 4$ et ce sont donc les valeurs de D et de A calculées avec ce paramètre qui sont présentés sur les figures 3.15 et 3.16 .

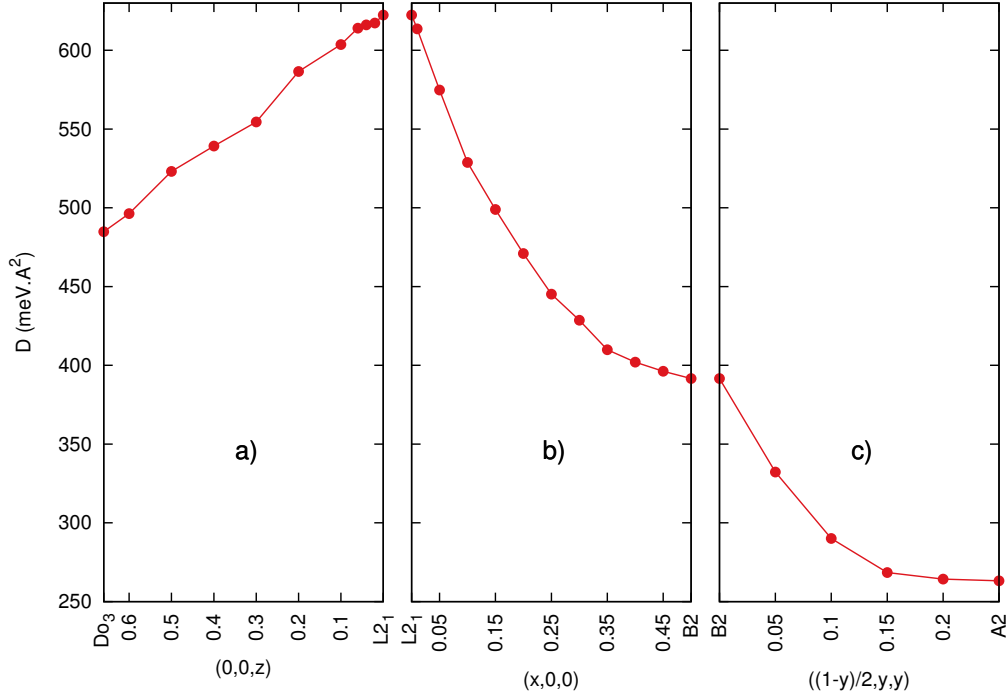


FIGURE 3.15 – Constante de rigidité d’ondes de spin D (*spin-wave stiffness*) en fonction des taux de désordre (x, y, z) , pour les distributions atomiques présentées en section 3.3.3.

Nous pouvons voir, sur la figure 3.15, les variations de D en fonction des taux de désordre (x, y, z) . Pour un désordre de type D0₃, la constante de rigidité d’ondes de spin D décroît presque linéairement, d’environ 620 à 480 meV.Å², lorsque le taux de désordre z augmente de 0 à 0.66. Entre les phases L2₁ et B2, D décroît de 59.07%. Finalement, entre les phases B2 et A2, D atteint rapidement (pour $y = 0.3$) la valeur de 265 meV.Å², proche de sa valeur minimale atteinte pour un désordre total de type A2. Contrairement aux quantités étudiées précédemment, les désordres partiels de type B2 ont un plus fort impact sur la valeur de la constante de rigidité d’ondes de spin que les effets des désordres partiels de type D0₃ et A2.

Sur la figure 3.16.a, nous pouvons voir que, à cause du produit de D par M_S (dont la valeur décroît fortement entre la phase L2₁ et la phase D0₃) dans l’équation 3.2, les désordres partiels de type D0₃ ont un impact conséquent sur la constante de rigidité d’échange. Cette dernière décroît en effet presque linéairement de ≈ 17 à ≈ 9 meV/Å entre la phase L2₁ et la phase D0₃. Pour les désordres de type B2, A décroît de façon analogue à D , d’environ 17 à ≈ 10.5 meV/Å. La valeur la plus basse de A est encore une fois atteinte pour un désordre total de type A2.

Expérimentalement, une valeur de A de 11.9 meV/Å a été mesurée au laboratoire pour un échantillon en phase L2₁. Après une irradiation d’ions légers ayant produit un désordre de type D0₃ ($z = 0.09$) dans l’échantillon, la valeur 8.1 meV/Å a cette fois été mesurée pour A [243]. Cette décroissance expérimentale de 31.9% résultant d’un désordre partiel de type D0₃ est bien plus grande que la décroissance calculée numériquement de 8.9% pour un taux de désordre équivalent. Cet écart entre expérience et théorie peut en partie être expliqué par le fait que les mesures sont effectuées à température ambiante alors que nos calculs sont effectués à 0 K. Nous pouvons aussi, en voyant l’impact que produit un changement de paramètre ou de méthode sur les

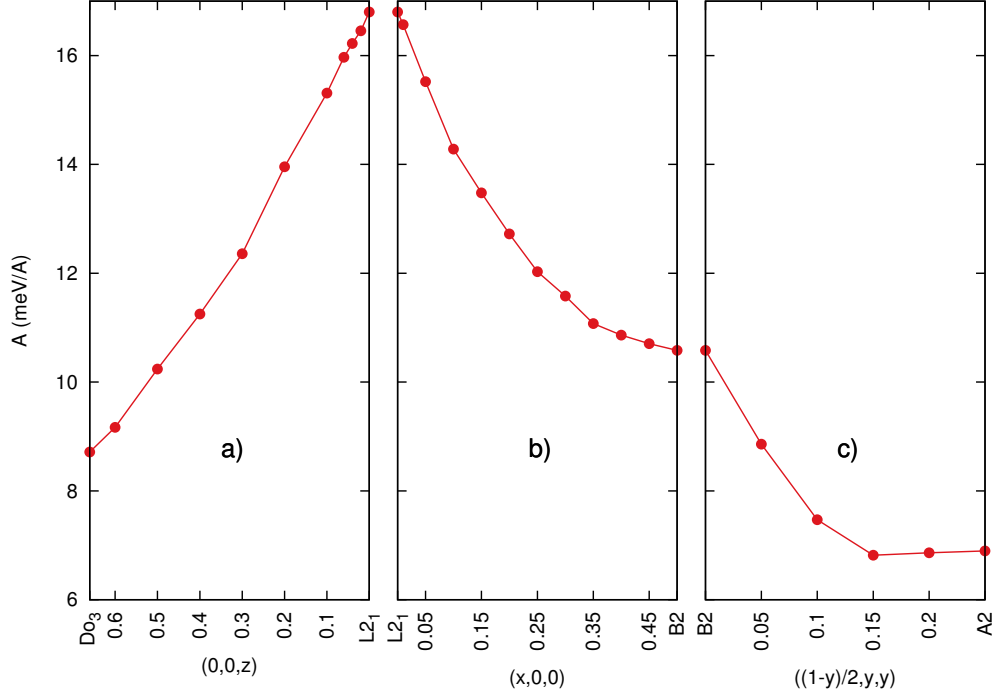


FIGURE 3.16 – Constante de rigidité d’échange A (*exchange stiffness*) à 0 K en fonction des taux de désordre (x, y, z) , pour les distributions atomiques présentées en section 3.3.3.

	a_0 (Å)	α_{B2}	α_{A2}	α_{D0_3}
Thèse, KKR, LSDA, LRF	5.48 (calc)	6.3×10^{-4}	5.2×10^{-3}	7.4×10^{-3}
Thèse, KKR, LSDA, LRF	5.65 (exp)	1.9×10^{-4}	3.2×10^{-3}	5.2×10^{-3}
KKR, tight-binding, TCM [45]	5.65 (exp)	2.0×10^{-4}	3.5×10^{-3}	–

TABLE 3.6 – Paramètre d’amortissement de Gilbert α des phases B2, A2 et D0₃ de l’alliage Co₂MnSi, calculé dans cette thèse et comparé aux résultats théoriques de la littérature.

intégrales d’échange servant à calculer D et A , douter plus globalement de la capacité des outils numériques employés à décrire quantitativement la variation de ces grandeurs. Une perspective logique de ces calculs serait donc l’étude expérimentale approfondie de l’impact du désordre sur ces quantités à basse température afin de vérifier la validité de nos résultats numériques. Une autre perspective intéressante, maintenant que les intégrales d’échanges ont été calculées pour tous les taux de désordre, serait de calculer, grâce à des méthodes Monte Carlo par exemple, l’impact du désordre sur la température de Curie [278].

3.3.5 Influence du désordre sur le coefficient d’amortissement de Gilbert α

Nos résultats concernant le coefficient d’amortissement de Gilbert pour les phases totalement désordonnées B2, D0₃ et A2 sont reportés dans le tableau 3.6, où ils sont comparés aux autres résultats théoriques issus de la littérature. Nous n’avons trouvé dans la littérature aucune valeur de α calculée pour la phase D0₃, malgré l’importance souvent mentionnée de cette phase. L’accord entre nos résultats calculés pour les phases B2 et A2 grâce au formalisme de la réponse linéaire appliqué à une structure électronique calculée *ab initio* et ceux obtenus via l’utilisation du *torque-correlation model* et une description des états électroniques de type *tight-binding* est très bon.

Les valeurs du paramètre d'amortissement de Gilbert α , calculées pour des désordres partiels intermédiaires entre ceux des phases L2₁, D0₃, B2 et A2 de l'alliage Co₂MnSi, sont tracées sur la figure 3.17, en fonction des taux de désordre et pour les deux paramètres de maille considérés. Sur la figure 3.17.b, nous pouvons voir que α est presque indépendant du taux de désordre de type B2 (x) lorsque le paramètre de maille expérimental est utilisé. Nous pouvons aussi constater sur les figures 3.17.a et 3.17.c que les désordres résultant de permutations Co/Mn ont un effet bien plus important sur le paramètre d'amortissement de Gilbert : ils induisent une forte augmentation de α . Lorsque a_0^{exp} est employé, la valeur du paramètre d'amortissement de Gilbert est respectivement 32 et 19 fois plus grande pour les phases D0₃ et A2 que pour la phase cristalline "presque L2₁". Cette forte augmentation de α se manifeste même pour de faibles valeurs du taux de désordre de type D0₃ (z) ou de type A2 (y), ce qui montre que même un faible nombre de permutations Co/Mn suffit à augmenter considérablement la valeur du paramètre d'amortissement de Gilbert α .

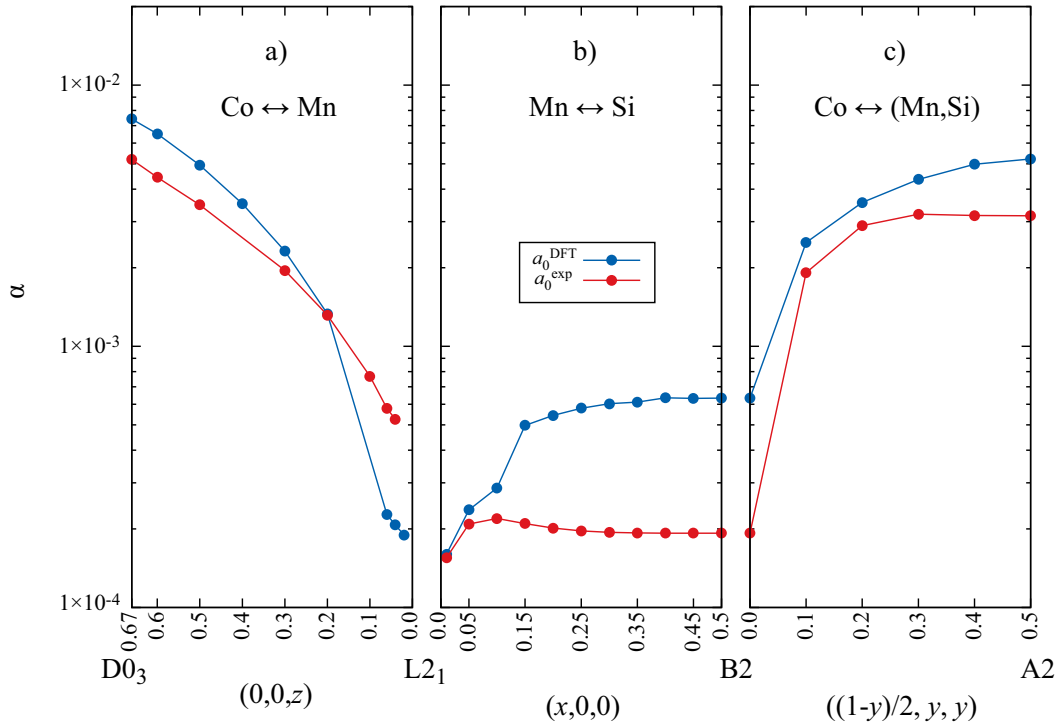


FIGURE 3.17 – Paramètre d'amortissement de Gilbert α , en fonction des taux de désordre (x, y, z) et pour les deux valeurs du paramètre de maille a_0^{exp} et a_0^{DFT} .

3.3.6 Discussion

Dans les sections précédentes, nous avons étudié l'influence d'un désordre atomique partiel sur les principales propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Co₂MnSi. Nous allons maintenant effectuer des corrélations entre les différentes quantités qui caractérisent les propriétés physiques de cet alliage, en utilisant des expressions proposées par Kamberský pour décrire le paramètre d'amortissement de Gilbert qui caractérise la dissipation de l'aimantation dans les matériaux ferromagnétiques. Selon une des théories proposées par Kamberský, le paramètre d'amortissement peut être décrit par les deux contributions suivantes [44] :

$$\alpha_{sf} = \frac{\pi \gamma \hbar^2}{\mu_0 M} Z_F \frac{(g-2)^2}{\tau} \quad (3.3)$$

qui prend en compte les contributions à l'amortissement résultant d'un retournement de spin (spin-flip). Cette expression représente, de manière simplifiée, certains termes interbandes du "torque-correlation model". La seconde contribution, donnée par :

$$\alpha_o = \frac{\pi\gamma}{\mu_0 M} Z_F \lambda_{SO}^2 (g-2)^2 \tau \quad (3.4)$$

représente les contributions à l'amortissement qualifiées de "ordinary scattering". Cette contribution prend en compte, approximativement, certains des termes intrabandes du "torque correlation model".

Ces deux contributions résultent de l'interaction entre les défauts du cristal et le spin des électrons itinérants, via l'interaction spin-orbite. Dans ces équations, γ est le rapport gyromagnétique, M l'aimantation à saturation (qui est ici directement proportionnelle au moment magnétique total, puisque nous avons gardé le volume constant, après avoir vérifié que le paramètre de maille n'était pas considérablement affecté par le désordre atomique), Z_F ($Z_F = [n^\uparrow(E_F) + n^\downarrow(E_F)]$) la DOS au niveau de Fermi, λ_{SO} est le paramètre de couplage spin-orbite, g le facteur de Landé et τ le temps de diffusion des électrons. Les variations de α avec le désordre chimique peuvent être en grande partie expliquées et reliées aux variations de la structure électronique de l'alliage. En effet, comme mis en avant par Mankovsky *et al.* [250] ou Kamberský [44], Z_F peut être considérée comme une mesure du nombre de canaux de relaxation magnétique disponibles. La faible valeur du paramètre d'amortissement magnétique calculée pour la phase L2₁ de Co₂MnSi vient du caractère demi-métallique de l'alliage, comme précédemment mentionné par Liu *et al.* [7]. La demi-métallicité doit en particulier empêcher les phénomènes de relaxation par retournement de spin.

Les permutations Mn/Co qui caractérisent les désordres de type D0₃ créent de nouveaux états d (impliquant des atomes de Co) au niveau de Fermi. Ces états correspondent aux pics intenses dans la DOS des électrons de spin minoritaire représentée sur la figure 3.2.c. Ces nouveaux états au niveau de Fermi créent donc de nouveaux canaux de relaxation magnétique autorisant la dissipation plus rapide de la précession de l'aimantation. Il en résulte que le paramètre d'amortissement de Gilbert augmente fortement pour les alliages présentant un désordre de type D0₃. L'augmentation de α en fonction du taux de désordre z est similaire à l'augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi, comme nous pouvons le voir en comparant les figures 3.6.a et 3.17.a.

Comme nous l'avons vu en section 3.3.3, les modifications de densité d'états induites par un désordre de type B2 sont quasiment inexistantes et consistent principalement en un léger rétrécissement de la largeur de la bande interdite des électrons de spin minoritaire. Cela peut être expliqué par le fait qu'un tel désordre n'implique pas de permutations d'atomes de Co. Seules des permutations Mn/Si sont ici en jeu et dans ce cas, les premières sphères de coordination des atomes permutés restent inchangées : les atomes de Mn et les atomes de Si sont toujours entourés par 8 atomes de Co en premiers voisins. Les modifications de DOS induites par le désordre de type B2 ne suffisent donc pas à détruire la demi-métallicité (quelle que soit la valeur de x , voir figure 3.18.a) du composé puisque le niveau de Fermi se trouve au centre de la bande interdite pour la phase L2₁. Le paramètre d'amortissement de Gilbert augmente tout de même légèrement, de 1.5×10^{-4} à 1.9×10^{-4} entre les phases L2₁ et B2, sûrement à cause de l'augmentation de la diffusion induite par un plus grand taux de désordre chimique [279].

Les mêmes conclusions peuvent finalement être énoncées pour les désordres partiels de type A2, où le paramètre d'amortissement et la DOS au niveau de Fermi ont des variations similaires en fonction du taux de désordre y . Nous pouvons vérifier ce dernier point en comparant les figures 3.6.c et 3.17.c.

Les équations 3.3 et 3.4 montrent que le coefficient d'amortissement de Gilbert ne dépend pas

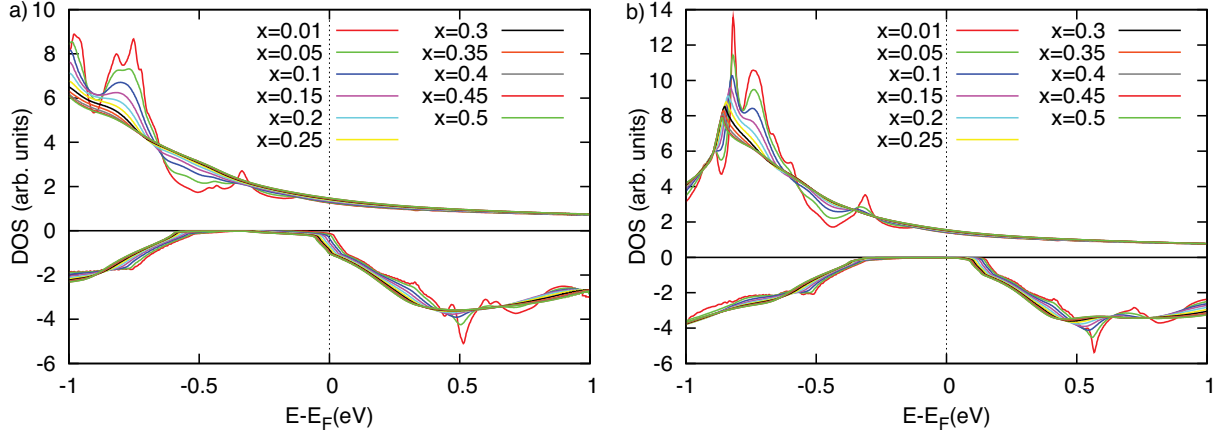


FIGURE 3.18 – DOS totale de l’alliage de Co_2MnSi autour du niveau de Fermi, calculée pour des phases intermédiaires entre les phases L2_1 et B2 , pour a) a_0^{DFT} et b) a_0^{exp} .

seulement de la densité d’états au niveau de Fermi Z_F , mais aussi d’autres paramètres physiques (M , λ_{SO} , g , γ et τ) qui caractérisent les propriétés électroniques et magnétiques de l’alliage Co_2MnSi . Vu que ces paramètres dépendent aussi du type et du taux de désordre, ils doivent également contribuer à la dépendance en (x, y, z) de α . Une diminution du moment magnétique total induite par le désordre, devrait en particulier, contribuer à l’augmentation de α . La figure 3.6 montre par exemple que la densité d’états totale au niveau de Fermi est légèrement supérieure pour la phase A2 que pour la phase D0_3 , alors que α est plus petit pour la phase A2 que pour la phase D0_3 . Cela peut être expliqué par le fait que M_{tot} est plus petit pour un cristal en phase totalement désordonnée D0_3 que pour un cristal en phase A2 , comme nous pouvons le voir sur la figure 3.9. Une corrélation systématique entre α et les autres paramètres qui caractérisent l’alliage Co_2MnSi n’est pas toujours facile à établir, notamment parce que nous n’avons pas explicitement calculé la dépendance en (x, y, z) du paramètre de couplage spin-orbite λ_{SO} ou du temps de diffusion des électrons τ .

Comme spécifié dans les tableaux 3.1 et 3.6, nos valeurs calculées de α sont en accord avec les précédents résultats théoriques pour les phases L2_1 , B2 et A2 . La littérature montre que la plupart des valeurs expérimentales de α , mesurées pour des échantillons présumés être en phase L2_1 , sont cependant de l’ordre de 4×10^{-3} [49, 50, 51, 52, 53], soit plus de 10 fois plus grandes que nos valeurs numériques. Des expériences plus récentes ont donné des valeurs de α inférieures à 1×10^{-3} [54, 55, 244]. Une valeur de α de 1.5×10^{-4} a même été mesurée très récemment. Elle a été obtenue grâce à une procédure d’extrapolation, qui retire à la mesure de l’amortissement magnétique la contribution des diffusions à deux magnons [56]. Des mesures de résonance ferromagnétique ont été effectuées dans notre groupe par Iman Abdallah et Nicolas Biziere sur des échantillons de Co_2MnSi irradiés avec des ions légers H^+ , comme décrit dans les références [243, 253]. Ces mesures ont donné des valeurs du coefficient d’amortissement de Gilbert de 1.7×10^{-3} pour un échantillon en phase L2_1 et de 6.7×10^{-3} pour un échantillon en phase L2_1 dans lequel des permutations Co/Mn ont été induites aléatoirement pour arriver à un taux de désordre $z \approx 0.09$. Ces résultats confirment notre prédiction d’une augmentation de α induite par un désordre de type D0_3 : dans les deux cas (expérimental et théorique), α augmente d’à peu près un facteur 4 entre la phase L2_1 et la phase présentant un désordre de type D0_3 avec $z = 0.09$. Les valeurs de α mesurées sont néanmoins bien plus grandes que nos valeurs calculées. La faculté des expérimentateurs à obtenir des valeurs de plus en plus petites du coefficient d’amortissement de Gilbert en optimisant la qualité du cristal de Co_2MnSi corrobore l’hypothèse prédisant la présence de phases cristallines désordonnées (avec un désordre partiel de type D0_3 ou, même si cela est moins probable, un désordre partiel de type A2) dans les

échantillons ayant de plus hautes valeurs de α . Ces désordres locaux pourraient être combinés avec d'autres défauts cristallins, comme des lacunes ou des petites variations du paramètre de maille, pour provoquer l'augmentation de α .

En plus du désordre, la différence entre les valeurs expérimentales et théoriques du paramètre d'amortissement de Gilbert pourrait être expliquée par le fait que les mesures de α sont effectuées à température ambiante, alors que nos calculs sont réalisés à 0 K, sans considérer l'augmentation du nombre d'événements de diffusion résultant des déplacements atomiques causés par la température. Une investigation théorique de ces effets a récemment été effectuée par Ebert *et al.* [280]. Les effets de la température sur l'amortissement de Gilbert d'un composé de Co_2MnSi dopé à l'iridium ont été étudiés dans la référence [47]. Les auteurs de cette publication utilisent le modèle de type "alloy-analogy" développé par Ebert *et al.* dans la ref [280], pour prendre en compte les effets sur α d'une température finie, grâce à une description quasistatique des déplacements aléatoires des sites atomiques, permettant de calculer les variations de α en fonction de la température pour plusieurs valeurs du dopage en iridium. Comme montré dans cet article, la valeur de α n'est influencée par la température que pour le composé de Co_2MnSi ordonné et non-dopé en Ir. α devient indépendant de la température dès qu'un peu d'iridium est aléatoirement incorporé dans le matériau. La dépendance en température est alors très faible et presque la même pour toutes les compositions étudiées. Ces résultats nous incitent à penser que les variations de α sont aussi principalement gouvernées par le désordre (et ne sont que peu influencées par la température) dans les phases partiellement désordonnées de l'alliage Co_2MnSi que nous avons étudiées.

De nombreuses contributions à l'amortissement de Gilbert sont négligées dans nos calculs, comme les diffusions magnon-magnon ou les diffusions résultant d'interactions entre magnons et phonons. Seul l'amortissement dû à l'interaction spin-orbite est prise en compte. Des "non-quasi particle peaks" [281], dont la présence a déjà été évoquée pour expliquer la perte de demi-métallicité de l'alliage Co_2MnSi , pourraient aussi modifier la DOS au niveau de Fermi et par conséquent faire augmenter la valeur de α . De plus, les cristaux de Co_2MnSi massifs que nous considérons sont homogènes, alors que les échantillons utilisés par les expérimentateurs présentent souvent plusieurs types de désordre, répartis en grains sur tout le volume de l'échantillon.

Tous les processus que nous ne pouvons prendre en compte augmentent généralement α et pas nécessairement de manière prédictible. En plus des diverses approximations faites pour calculer α et des contributions non prises en compte, il est important de garder à l'esprit l'influence des approximations directement liées à la DFT, comme par exemple l'effet de la fonctionnelle choisie pour calculer l'énergie d'échange-corrélation. Les résultats présentés dans cette section ont été calculés en LSDA. Cependant comme discuté en section 3.2.2, les calculs de la littérature effectués en GGA conduisent à une plus grande largeur de bande interdite [251, 252]. Dans ce cas, l'intervalle d'énergie entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction des électrons de spin minoritaire est plus grand, ce qui devrait réduire les chances d'un chevauchement du niveau de Fermi par les bandes de conduction, en présence d'un désordre de type B2.

Finalement, nous devons préciser que d'autres défauts structuraux, non discutés dans ce chapitre et correspondant à des écarts à la stœchiométrie, peuvent aussi être présents et modifier la structure électronique ainsi que le paramètre d'amortissement de Gilbert. Parmi ces défauts nous pouvons mentionner la présence de lacunes, où d'autres contributions, plus spécifiques aux couches minces et nanoparticules, comme les effets de surface, d'interface ou de dimensionnalité. Il a été en particulier démontré que les échantillons de Co_2MnSi non-stœchiométriques riches en Mn ont une demi-métallicité plus robuste, pouvant permettre d'améliorer la TMR de jonctions tunnel magnétiques à base de Co_2MnSi [282, 64, 66, 63, 283, 68].

3.4 Effets d'une déformation de la maille élémentaire et du désordre chimique sur les propriétés électroniques et magnétiques

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux modifications des propriétés électroniques et magnétiques résultant d'une déformation de la cellule élémentaire du cristal de Co_2MnSi . Cette étude sera effectuée pour différentes phases de l'alliage. Dans un premier temps, nous verrons l'impact d'une compression isotropique, que pourraient subir des particules de Co_2MnSi incorporées dans une matrice avec un paramètre de maille légèrement inférieur. Pour cela, nous allons utiliser le paramètre de maille calculé avec la DFT, qui est inférieur à celui mesuré expérimentalement. Nous verrons l'impact de ce changement de paramètre de maille sur les propriétés de l'alliage. Dans un second temps, nous passerons en revue les effets d'une déformation tétragonale, pouvant résulter de l'épitaxie de l'alliage Co_2MnSi sur un substrat possédant un paramètre de maille différent.

3.4.1 Influence du paramètre de maille sur la variation des propriétés magnétiques induite par le désordre

La position du niveau de Fermi dans la bande interdite des électrons de spin minoritaire est fortement corrélée à la valeur du paramètre maille. Alors que le niveau de Fermi de la phase L2_1 est proche du centre de la bande interdite pour a_0^{exp} , il se rapproche de manière significative du bas de la bande de conduction des électrons de spin minoritaire lorsque l'on emploie a_0^{DFT} , comme représenté sur la figure 3.19. Cette variation de la position du niveau de Fermi n'affecte pas la demi-métallicité de la phase L2_1 , mais elle a de forte conséquence sur les phases cristallines présentant un désordre de type B2 lorsque a_0^{DFT} est utilisé : dans ce cas, le désordre va rétrécir la bande interdite en décalant le bord de la bande de conduction des électrons de spin minoritaire vers les basses énergies. L'introduction d'un désordre de type B2 va donc faire légèrement déborder le bas de la bande de conduction des électrons de spin minoritaire par dessus le niveau de Fermi, qui se trouve juste en dessous de cette bande pour la phase L2_1 (figure 3.19). La densité d'états au niveau de Fermi devient donc non-nulle ($n^\downarrow(E_F) \neq 0$), détruisant la demi-métallicité du composé, même pour de faibles valeurs de x , comme représenté sur la figure 3.6.b. Il en résulte une augmentation globale de la densité d'états totale au niveau de Fermi Z_F et une diminution de la polarisation en spin au niveau de Fermi $P(E_F)$ lorsque le calcul est fait avec a_0^{DFT} .

L'utilisation du paramètre de maille calculé en LDA a aussi d'importantes conséquences pour un désordre partiel de type D0_3 . Les états électroniques induits par ce type de désordre ont des énergies inférieures à E_F pour les faibles valeurs de z et ne croisent le niveau de Fermi que pour $z > 0.06$ lorsque l'on utilise a_0^{DFT} (alors que ces états coupent le niveau de Fermi pour toutes les valeurs de z lorsque a_0^{exp} est employé). Il en découle qu'avec a_0^{DFT} , la polarisation en spin au niveau de Fermi est de 100% pour $0 \leq z \leq 0.06$; elle décroît ensuite fortement pour $0.06 \leq z \leq 0.3$ et change finalement de signe pour $z \approx 0.3$ (voir figure 3.20). a_0^{DFT} étant plus petit que a_0^{exp} , une simple comparaison des énergies de l'état fondamental calculées pour les deux paramètres de maille au même taux de désordre partiel de type D0_3 (voir figure 3.5) montre qu'une petite compression isotropique du cristal, qui pourrait par exemple exister dans le cas de particules de Co_2MnSi incorporées dans une matrice avec un paramètre de maille légèrement inférieur, favorise les permutations Co/Mn, sans favoriser de manière conséquente les autres types de permutations atomiques.

Le moment magnétique total dépend fortement du paramètre de maille utilisé, dans le cas où le désordre partiel est intermédiaire entre ceux des phases B2 et A2. Le moment magnétique total, qui n'avait pas un comportement monotone pour ce type de désordre avec a_0^{exp} , décroît

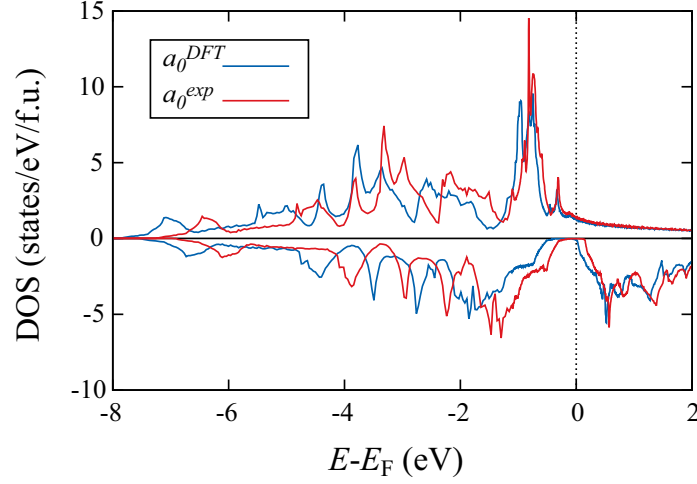


FIGURE 3.19 – DOS totale de l'alliage Co_2MnSi , calculée pour la phase L_{21} et pour les deux valeurs du paramètre de maille a_0^{exp} et a_0^{DFT} .

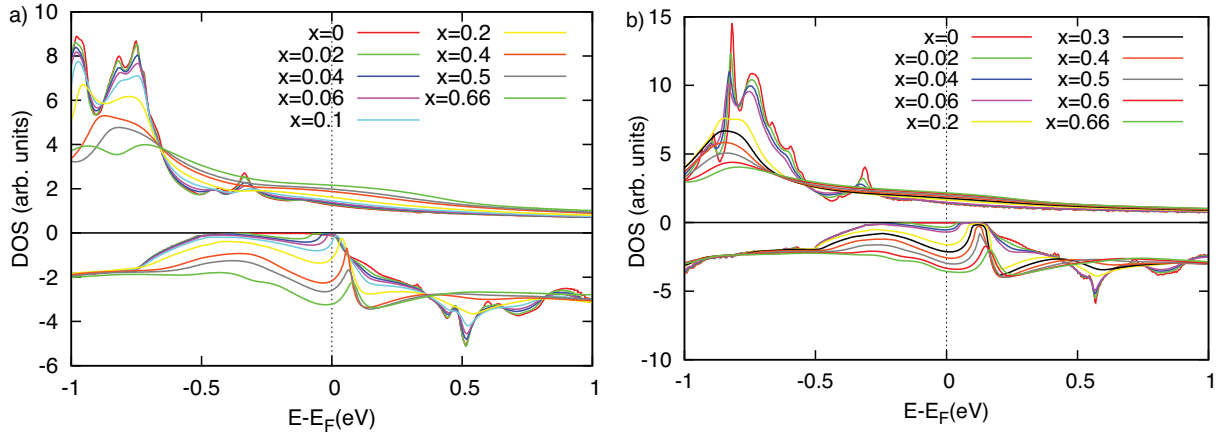


FIGURE 3.20 – DOS totale de l'alliage Co_2MnSi autour du niveau de Fermi, calculée pour des désordres intermédiaires entre ceux des phases L_{21} et $D0_3$, pour a) a_0^{DFT} et b) a_0^{exp} .

presque linéairement avec y lorsqu'on utilise a_0^{DFT} . Nous pouvons expliquer cette différence de comportement : pour les désordres intermédiaires entre les phases $B2$ et $A2$, la décroissance du moment magnétique de spin des atomes de Mn induite par le désordre est plus petite de $0.78 \mu_B$ avec a_0^{exp} qu'avec le paramètre de maille optimisé par DFT a_0^{DFT} ; l'augmentation du moment magnétique de spin des atomes de Co est par contre plus grande de $0.24 \mu_B$ lorsque a_0^{exp} est utilisé. La somme de ces deux contributions principales (moments magnétiques de spin des atomes de Co et de Mn) induit donc une décroissance presque monotone du moment magnétique par formule unité, entre les phases $B2$ et $A2$ lorsque a_0^{DFT} est utilisé.

Le paramètre d'amortissement de Gilbert augmente de manière plus conséquente entre la phase L_{21} et la phase $B2$ (de 1.6×10^{-4} à 6.3×10^{-4} , voir figure 3.17.b) lorsque a_0^{DFT} est utilisé. Nous pouvons aussi voir sur la figure 3.17 que α est généralement plus grand pour a_0^{DFT} que pour a_0^{exp} (à part pour les désordres partiels de type $D0_3$), ce qui nous indique qu'une petite compression isotrope du cristal tend globalement à augmenter l'amortissement magnétique.

Nous pouvons maintenant, en exploitant le lien tissé dans la section 3.3.6 entre Z_F et α , comprendre l'augmentation du paramètre d'amortissement magnétique entre les phases L_{21} et

B2 lorsque a_0^{DFT} est employé. Nous observons, dans ce cas, un accroissement similaire de α et Z_F avec l'augmentation du taux de désordre x (voir figure 3.6.b et 3.17b). La disparition de la demi-métallicité résulte du petit chevauchement du niveau de Fermi par la DOS des électrons de spin minoritaire, ce qui produit une augmentation de α . Cette augmentation est cependant plus petite que celles induites par les désordres partiels de type D0₃. Cela peut être expliqué par le fait que la densité d'états au niveau de Fermi induite par le désordre de type B2 n'implique pas de permutations d'atomes de Co, mais uniquement des permutations Mn/Si qui ont, comme nous l'avons vu précédemment, moins d'influence sur les propriétés électroniques et magnétiques. La modification de la DOS des électrons de spin minoritaire résultant de ce désordre est faible, mais suffit néanmoins à détruire la demi-métallicité et provoquer une augmentation de α lorsque a_0^{DFT} est employé, comme représenté sur la figure 3.18.a.

3.4.2 Influence des déformations tétraгонаles et du désordre chimique sur les propriétés électroniques et magnétiques

Nous étudions, dans cette sous-section, l'influence des déformations tétraгонаles sur les propriétés magnétiques statiques et dynamiques de quatre phases chimiques de l'alliage Co₂MnSi. Ces distorsions pourraient par exemple résulter de la croissance épitaxiale du composé sur un substrat avec lequel il présenterait un désaccord paramétrique.

a) Paramétrage de la maille élémentaire de Co₂MnSi

Afin de prendre en compte l'effet des déformations tétraгонаles sur Co₂MnSi, nous avons contraint le paramètre de maille dans le plan $a_{\parallel} = a_{[100]} = a_{[010]}$ de la cellule élémentaire déformée, en lui imposant des valeurs différentes de celle du paramètre de maille a_0^{DFT} de la cellule cubique. Ces valeurs sont comprises entre $-5\% \leq \varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{\parallel} - a_0}{a_0} \leq 5\%$, où ε_{\parallel} est la contrainte dans le plan. Nous avons ensuite calculé le paramètre d'équilibre hors-plan $a_{\perp} = a_{[001]}$, en minimisant l'énergie totale pour chaque valeur de ε_{\parallel} . Le ratio a_{\perp}/a_{\parallel} décroît presque linéairement entre 1.12 et 0.91 lorsque ε_{\parallel} varie de -5% à +5%. Ces optimisations de volume avec contrainte dans le plan ont été effectuées à chaque fois pour la phase L2₁. Les valeurs obtenues ont ensuite été conservées pour les calculs relatifs aux phases B2, D0₃ et A2, car nous avons considéré, comme dans la section 3.3, que le désordre chimique n'avait qu'un faible impact sur la taille de la cellule élémentaire.

b) Propriétés physiques du cristal déformé tétragonalement

L'aimantation (M) de l'alliage Co₂MnSi est représentée sur la figure 3.21.a, en fonction de ε_{\parallel} et pour les différentes phases cristallines. Même sans compression de la maille élémentaire, le désordre chimique est responsable de grandes variations de l'aimantation. Comme nous l'avons vu dans la section 3.3.4, ces variations sont particulièrement importantes pour les désordres impliquant des permutations Co/Mn, comme pour les phases D0₃ ou A2. Dans notre cas, l'aimantation varie de $\approx 120 \mu_B.\text{nm}^{-3}$ pour les phases presque L2₁ et B2 à respectivement $\approx 65 \mu_B.\text{nm}^{-3}$ et $\approx 85 \mu_B.\text{nm}^{-3}$ pour les phases D0₃ et A2. L'effet des déformations tétraгонаles tend globalement à réduire d'avantage l'aimantation. Elle décroît par exemple de $\approx 120 \mu_B.\text{nm}^{-3}$ à $\approx 100 \mu_B.\text{nm}^{-3}$ pour $\varepsilon_{\parallel} = -5\%$ pour la phase presque L2₁, principalement à cause de la diminution du moment magnétique de spin des atomes de Co. Pour la phase D0₃, l'aimantation passe de $\approx 65 \mu_B.\text{nm}^{-3}$ ($\varepsilon_{\parallel} = 0$) à $\approx 20 \mu_B.\text{nm}^{-3}$ ($\varepsilon_{\parallel} = -5\%$); cette décroissance est ici due à la diminution du moment magnétique de spin des atomes de Co et de Mn situés sur les sites atomiques X. Finalement, pour la phase A2, la décroissance résultant d'une compression est due à la diminution du moment magnétique de spin de toutes les espèces chimiques.

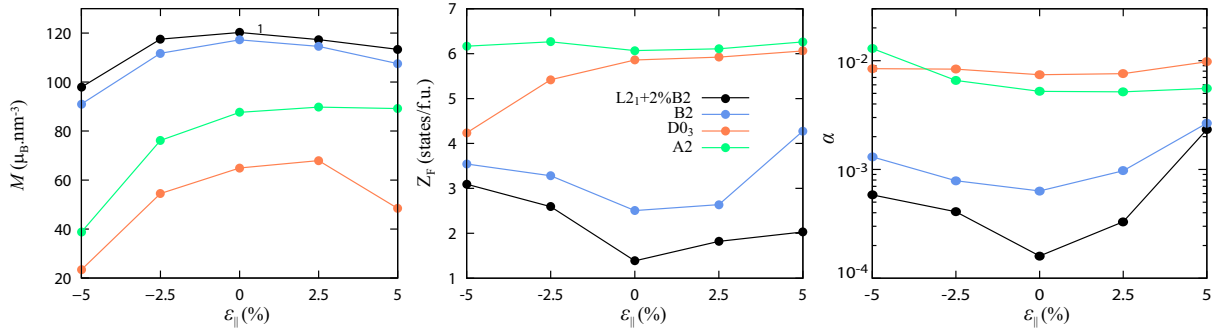


FIGURE 3.21 – Impact des déformations tétraгонаles sur les propriétés de 4 phases chimiques de l'alliage de Co_2MnSi : a) sur l'aimantation M , b) sur la densité d'états totale au niveau de Fermi Z_F et c) sur le paramètre d'amortissement de Gilbert α .

La densité d'états totale au niveau de Fermi Z_F est tracée sur la figure 3.21.b. Comme vu précédemment, la phase presque L2₁ est demi-métallique et la densité d'états au niveau de Fermi n'a pas de contribution venant des électrons de spin minoritaire lorsque $\varepsilon_{||} = 0$. Cette densité d'états totale augmente par contre dès que $\varepsilon_{||} \neq 0$. Le caractère demi-métallique de l'alliage est détruit, à la fois par le désordre chimique et par les déformations tétraгонаles. Les variations de la densité d'états au niveau de Fermi causées par le désordre chimique pour une maille cubique sont décrites en détail dans la section 3.3.3. Nous rappelons tout de même que les états électroniques des deux cotés de la bande interdite des électrons de spin minoritaire sont principalement construits par des orbitales d des atomes de Co. Les déformations tétraгонаles lèvent les dégénérescences entre les deux orbitales e_g et les trois orbitales t_{2g} des atomes de Co. Les orbitales de spin minoritaire d_{z^2} des atomes de Co, qui étaient inoccupées pour le cristal cubique, deviennent partiellement occupées lorsque $\varepsilon_{||} < 0$. Au contraire, lorsque $\varepsilon_{||} > 0$, l'énergie des orbitales d_{z^2} des Co est déplacée vers les hautes énergies, alors que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ de ces atomes deviennent partiellement occupées. Cela explique pourquoi Z_F est plus grand pour les cristaux en phase L2₁ tétraгонаlement déformés ($\varepsilon_{||} \neq 0$) que pour le cristal L2₁ cubique ($\varepsilon_{||} = 0$). La variation de Z_F en fonction de $\varepsilon_{||}$ est plus forte pour les phases "presque L2₁", B2 et D0₃ que pour la phase A2.

Sur la figure 3.21.c, nous pouvons constater que n'importe quelle tension ou compression biaxiale va provoquer une augmentation du paramètre d'amortissement de Gilbert. A part pour la phase A2, cette augmentation est généralement plus forte pour $\varepsilon_{||} = 5\%$ que pour $\varepsilon_{||} = -5\%$. Les effets des déformations tétraгонаles sont plus importants pour la phase "presque L2₁", pour laquelle α est 15 fois plus grand pour $\varepsilon_{||} = 5\%$ que pour $\varepsilon_{||} = 0\%$ (phase cubique). Ces modifications sont aussi relativement importantes pour la phase B2 (α est plus de quatre fois plus grand pour $\varepsilon_{||} = 5\%$ que pour $\varepsilon_{||} = 0$), modérées pour la phase A2 (α est 2.5 fois plus grand pour $\varepsilon_{||} = -5\%$ que pour $\varepsilon_{||} = 0$), et elles sont négligeables pour la phase D0₃.

Une comparaison des différentes courbes de la figure 3.21.c montre que l'augmentation du coefficient d'amortissement de Gilbert d'une couche contrainte et désordonnée (augmentation par rapport à la valeur calculée pour la phase cubique "presque L2₁"), est due à la fois à la déformation tétraгонаle et au désordre pour la phase B2 de l'alliage Co_2MnSi . Cependant, la variation de α est majoritairement due au désordre chimique pour les phases D0₃ et A2.

Afin de corréliser entre eux ces divers résultats, nous allons utiliser une fois de plus le modèle de Kamberský présenté en section 3.3.6. Pour les phases "presque L2₁" et B2, les variations de α sont presque identiques aux variations de Z_F car, comme nous l'avons vu précédemment dans le modèle de Kamberský, la DOS au niveau de Fermi peut être considérée comme une mesure du nombre de canaux de relaxation disponibles : $\alpha \propto Z_F$. Pour les phases désordonnées

D0₃ et A2, nous devons aussi considérer les variations de l'aimantation M pour comprendre les variations de α . Dans le modèle de Kamberský $\alpha \propto \frac{1}{M}$ et pour la phase D0₃, les valeurs de Z_F et de M diminuent lors d'une compression dans le plan : leurs contributions dans la formule de Kamberský vont donc se compenser pour aboutir à une valeur presque constante de α en fonction de ε_{\parallel} . Pour la phase A2, la densité d'états au niveau de Fermi ne change pas avec les déformations tétraгонаles, mais l'aimantation diminue lors d'une compression, ce qui provoque une augmentation du paramètre d'amortissement de Gilbert.

Nous avons montré, dans cette section, que les déformations tétraгонаles d'une cellule élémentaire d'alliage Co₂MnSi chimiquement ordonné ou désordonné, pouvaient considérablement changer les propriétés magnétiques du composé. Ces distorsions sont responsables d'une forte augmentation de l'amortissement de Gilbert pour les phases presque L2₁ et B2, puisqu'elles ont une faible valeur de α pour la structure cubique. Il est donc primordial d'éviter toute distorsion tétraгонаle, afin de conserver une faible valeur de l'amortissement magnétique. Pour les phases D0₃ et A2, les effets des déformations tétraгонаles sont moins critiques puisque ces phases ont déjà une grande valeur de α en phase cubique. En plus d'un contrôle fin du désordre atomique dans les couches minces, un substrat avec un désaccord paramétrique le plus faible possible doit donc être choisi, afin d'éviter la présence de phases non-cubiques.

Les effets cumulés des déformations tétraгонаles et du désordre chimique pourraient être analysés expérimentalement grâce à des expériences de spectroscopie par photo-émission (pour mesurer Z_F), magnétométrie (M) et de résonances ferromagnétiques (α) sur des couches minces de Co₂MnSi contraintes sur des substrats avec différents paramètres de maille. Le désordre chimique des couches d'alliage d'Heusler pourrait être modifié par irradiation d'ions légers, comme effectué dans l'étude [253] réalisée dans notre laboratoire.

3.5 Effets des lacunes sur les propriétés électroniques et magnétiques

Cette succincte section est consacrée à la compréhension des modifications des propriétés physiques de l'alliage Co₂MnSi induites par les lacunes. Nous avons calculé l'impact d'une densité croissante de lacunes équitablement réparties sur tous les sites atomiques d'un alliage de Co₂MnSi stœchiométrique. Comme dans les sections précédentes, nous nous sommes focalisés sur la structure électronique et les propriétés magnétiques. Pour prendre en compte l'effet des lacunes sur chaque site atomique nous avons utilisé la formule suivante : $([\text{Co}_{1-x}]_X)_2[\text{Mn}_{1-x}]_Y[\text{Si}_{1-x}]_Z$ où $x \leq 5\%$ est le pourcentage de lacunes sur chaque site. Une optimisation de volume a été effectuée pour un système avec 5% de lacunes sur chaque site, afin d'estimer leur impact sur le volume de la maille élémentaire cubique et nous avons trouvé la même valeur que le paramètre de maille optimisé par DFT sans lacune. $a_0^{\text{DFT}} = 5.48$ Å sera donc utilisé tout au long de cette section.

Sur la Figure 3.22.a, la densité d'états totale autour du niveau de Fermi est tracée en fonction du taux de lacunes. Le caractère demi-métallique de l'alliage est conservé, quel que soit le taux de lacunes considéré, mais la largeur de la bande interdite des électrons de spin minoritaire est considérablement réduite par le décalage des bandes et/ou des états d'impureté créés par les lacunes. Cette réduction est particulièrement visible pour le taux de lacunes le plus élevé que nous avons considéré : la largeur de la bande interdite passe de 0.41 eV pour le cristal sans défaut à 0.17 eV pour le cristal avec 5% de lacunes sur chaque site atomique.

Nous pouvons voir, sur la figure 3.22.b, que le moment magnétique total M_{tot} par formule unité décroît linéairement de 5 μ_B pour la phase structuellement parfaite à 4.1 μ_B lorsque le taux de lacunes sur chaque site atomique est égal à 5%. Nous devons noter que la valeur de M_{tot} décroît avec l'augmentation du nombre de lacunes, parce que des atomes magnétiques sont retirés du système, mais aussi parce que le moment magnétique des atomes restants diminue à

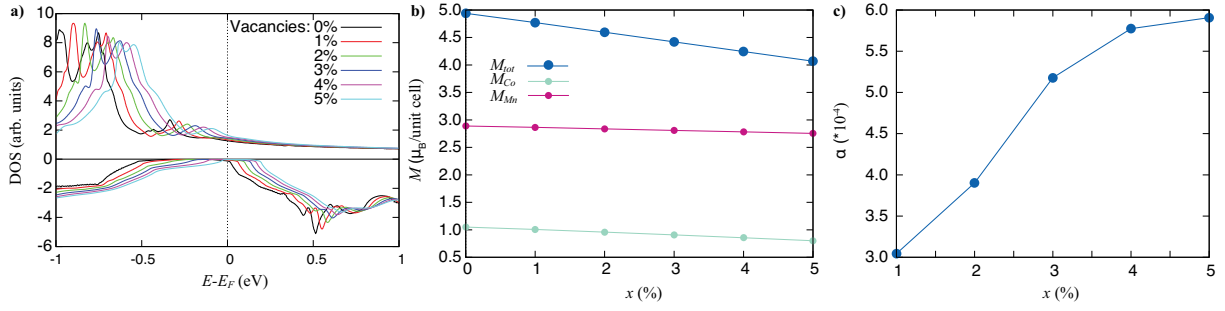


FIGURE 3.22 – a) Densité d'états résolue en spin autour du niveau de Fermi, calculée pour un cristal cubique de Co_2MnSi (phase L2_1) avec plusieurs taux de lacunes, b) moment magnétique total M_{tot} et c) paramètre d'amortissement de Gilbert α , en fonction du taux de lacunes x .

cause des lacunes qui les entourent : le moment magnétique des atomes de Mn passe de $2.89 \mu_B$ à $2.76 \mu_B$ et celui des atomes de Co passe de $1.05 \mu_B$ à $0.80 \mu_B$, lorsque le pourcentage de lacunes sur chaque site atomique passe de 0 à 5%. Cette réduction du moment magnétique de spin est due à une réorganisation de la densité électronique près des défauts, qui est différente pour les électrons de spin majoritaire et pour les électrons de spin minoritaire.

Le paramètre d'amortissement de Gilbert α est tracé sur la figure 3.22.c en fonction du taux de lacunes sur chaque site atomique x . Nous rappelons que le formalisme de calcul employé dans cette thèse pour le calcul de α ne peut être employé pour un composé parfaitement ordonné à 0K, la valeur de α pour $x = 0$ n'est donc pas reportée sur la figure. L'amortissement de Gilbert croît presque linéairement, de 3×10^{-4} à 6×10^{-4} lorsque x augmente de 1% à 5%. La DOS au niveau de Fermi n'étant que peu modifiée par les lacunes, elle ne peut pas nous servir à expliquer l'augmentation de α via le modèle de Kamberský. L'augmentation de α peut par contre être en partie expliquée par la diminution du moment magnétique total (ici proportionnel à l'aimantation, puisque le volume est gardé constant), puisque dans le modèle de Kamberský $\alpha \propto \frac{1}{M}$. Nous pouvons aussi postuler que les lacunes sont responsables d'une augmentation du paramètre d'amortissement magnétique, à cause d'une diminution du temps de diffusion électronique et/ou d'une augmentation du paramètre de couplage spin-orbite.

Nous avons donc montré ici que la présence de lacunes dans la phase L2_1 de l'alliage Co_2MnSi provoquait une diminution du moment magnétique total M_{tot} , une réduction de la largeur de la bande interdite des électrons de spin minoritaire et une augmentation du paramètre d'amortissement de Gilbert α . L'effet des lacunes reste cependant faible, comparé à l'effet de déformations tétraogonales ou à l'effet de désordre impliquant des permutations Co/Mn.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié en détails, grâce à des calculs KKR l'effet de défauts structuraux sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Co_2MnSi . Nous avons montré que les désordres chimiques impliquant des permutations Mn/Si et Co/Mn étaient les plus probables énergétiquement. Le premier type de désordre, conduisant à des phases partielles B2 , n'affecte pas significativement les propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage. Il rend cependant le composé plus sensible à des perturbations additionnelles, comme par exemple un faible changement de paramètre de maille. Le second type de désordre, présent dans les phases de type D0_3 et A2 , engendre par contre de grandes modifications des propriétés physiques de l'alliage : en réduisant considérablement l'aimantation et en créant de nouveaux états électroniques dans la bande interdite des électrons de spin minoritaire, ce type de permutation atomique

produit une augmentation considérable du paramètre d'amortissement de Gilbert α et détruit la demi-métallicité du composé (en raison de l'apparition d'états électroniques résultant de l'hybridation des orbitales d des atomes de Co et de Mn dans la DOS au niveau de Fermi des électrons de spin minoritaire).

Nous avons aussi pu montrer que les déformations tétraгонаles, potentiellement présentes lors de la croissance de l'alliage Co_2MnSi sur un substrat, pouvaient également largement contribuer à réduire la polarisation en spin au niveau de Fermi et à augmenter α . L'effet de ces déformations de la maille élémentaire sur α est particulièrement important pour les phases L2_1 et B2 cubiques qui présentent une faible valeur de α .

Finalement, nous avons vu dans la dernière section que même si les lacunes engendrent une diminution de l'aimantation, une réduction de la largeur de la bande interdite et une augmentation du paramètre d'amortissement de Gilbert, leur impact sur les propriétés physiques du matériau reste faible en comparaison de l'effet de déformations tétraгонаles ou de permutations Co/Mn.

Pour chaque type de défaut étudié, nous avons employé le modèle proposé par Kamberský et présenté dans la référence [44], pour expliquer les variations du paramètre d'amortissement de Gilbert en fonction des variations de moment magnétique et de densité d'états au niveau de Fermi.

Dans ce chapitre, nous espérons avoir donné des hypothèses physiques concrètes pouvant expliquer les différences quantitatives entre les valeurs habituellement calculées pour la phase L2_1 et les mesures effectuées sur des échantillons présentant inévitablement des défauts structuraux. Nous souhaitons que le jeu de données que nous avons présenté sera utile, afin d'analyser de futures expériences.

Chapitre 4

Influence du désordre chimique sur les propriétés électroniques et magnétiques des alliages d'Heusler Co_2FeAl , Co_2MnSn et Co_2MnAl

L'étude présentée dans le chapitre 3, traitant de l'impact du désordre chimique sur les propriétés physiques de l'alliage Co_2MnSi , a été étendue à d'autres alliages d'Heusler dans ce chapitre. L'analyse des résultats sera succincte, car elle repose sur des arguments déjà introduits dans le chapitre précédent. Les résultats obtenus pour les différents alliages seront comparés entre eux et à ceux obtenus pour Co_2MnSi . Des interprétations physiques ne seront introduites que lorsqu'elle seront nécessaires et non redondantes avec celles déjà présentées dans le chapitre 3. Ce chapitre a été pensé comme une base de données, dans laquelle des physiciens effectuant des mesures sur les alliages Co_2FeAl , Co_2MnSn et Co_2MnAl pourront venir chercher des éléments de réponse à des problèmes expérimentaux.

Tous les calculs ont été effectués avec les mêmes paramètres de calcul que ceux décrits dans la section 3.2.1 et pour les paramètres de maille mesurés expérimentalement pour ces alliages (voir tableau 1.2). Après un bref récapitulatif des résultats de la littérature, nous étudierons l'impact du désordre chimique sur les propriétés électroniques et magnétiques des alliages d'Heusler Co_2FeAl , Co_2MnSn et Co_2MnAl .

Pour ces trois alliages, une étude numérique totalement *ab initio* de l'impact de plusieurs types de désordre (partiel et total) sur leurs propriétés magnétiques nous a semblé appropriée. Pour les alliages Co_2MnSi (précédemment étudié), Co_2FeAl , Co_2MnAl et Co_2MnSn , les paramètres de maille expérimentaux valent respectivement 5.65, 5.73, 5.76 et 6.00 Å. Cet intervalle de paramètre de maille, laisse une liberté dans le choix de l'alliage d'Heusler magnétique le mieux adapté à la croissance sur un substrat donné. En particulier, ces quatre alliages présentent un désaccord paramétrique de respectivement 5.11%, 3.76%, 3.26% et 0.77% avec MgO. Cette gamme de désaccord paramétrique permettrait d'obtenir des jonctions tunnel magnétiques avec une barrière de MgO et une densité de dislocations de *misfit* aux interfaces ajustable via le choix de l'alliage d'Heusler. Les alliages Co_2FeAl et Co_2MnSn disposent du même nombre d'électrons de valence que Co_2MnSi ; compte tenu de la règle de Slater-Pauling, ils auront donc le même moment magnétique de spin de $5 \mu_B$ par f.u. L'alliage Co_2MnAl dispose d'un électron de valence de moins par f.u. Son moment magnétique de spin sera donc de $4 \mu_B$ /f.u.

4.1 Etat de l'art

Le premier alliage d'Heusler étudié dans ce chapitre est **Co₂FeAl** (que nous noterons CFA). Ce composé, très étudié dans la littérature, dispose d'une grande polarisation en spin au niveau de Fermi ($> 70\%$ d'après les calculs) [284, 285], d'une grande température de Curie de 1000 K [17] et d'une faible valeur du paramètre d'amortissement de Gilbert (les mesures donnent $\alpha \approx 1 \times 10^{-3}$) [57, 58]. Expérimentalement, la grande polarisation en spin au niveau de Fermi de l'alliage a été confirmée grâce à la mesure d'un rapport de TMR de 360% à température ambiante dans une jonction tunnel magnétique Co₂FeAl/MgO [286]. Toutes ces caractéristiques font de cet alliage un composé prometteur pour des applications en électronique de spin. Cependant, comme nous l'avons vu, les propriétés magnétiques des alliages d'Heusler sont largement influencées par le désordre chimique. Les échantillons de CFA présentent d'ailleurs le plus souvent un ordre de type B2 [58, 287, 288]. Des études expérimentales et théoriques se sont intéressées à la corrélation entre propriétés magnétiques et désordre chimique [58, 289]. Le coefficient d'amortissement de Gilbert de l'alliage Co₂FeAl a été calculé pour la structure L2₁, pour un désordre partiel de type B2 mais avec un seul taux de désordre et pour des alliages parfaitement désordonnés de structure B2 et A2 [289]. Tous ces calculs ont été faits pour différentes températures. Pour la phase L2₁, les auteurs de cet article trouvent que le coefficient d'amortissement de Gilbert décroît lorsque la température diminue. A basse température, le coefficient d'amortissement le plus bas est obtenu pour les phases B2 totalement et partiellement désordonnées. A notre connaissance, une étude complète considérant plusieurs taux de désordre et d'autres types de désordre (D0₃ par exemple) n'a cependant jamais été menée pour CFA.

Le second alliage étudié dans ce chapitre est le composé **Co₂MnAl** (CMA). Comme Co₂MnSi et Co₂FeAl, il dispose d'une grande température de Curie (693 K) [8], d'une forte polarisation en spin au niveau de Fermi ($> 60\%$ d'après les calculs) [19, 284] et d'un faible paramètre d'amortissement de Gilbert calculé pour la phase L2₁ (8.4×10^{-4}) [45]. Le paramètre d'amortissement mesuré est cependant plus grand ($\approx 7.5 \times 10^{-3}$) [60, 290]. Le composé cristallise souvent en phase B2 et l'impact d'un tel type de désordre sur les propriétés physiques de l'alliage a été étudié expérimentalement [254, 291] et numériquement [45]. Expérimentalement, ce type de désordre provoque une augmentation de 2% du moment magnétique par f.u. et réduit la température de Curie [254]. L'influence sur les propriétés électroniques et magnétiques d'un désordre parfait de type B2 ou A2 a été étudié numériquement par Sakuma *et al.* dans la référence [45] : un désordre parfait de type B2 provoque une légère augmentation de la polarisation en spin au niveau de Fermi, contrairement à un désordre parfait de type A2 qui provoque une grande diminution de la polarisation en spin au niveau de Fermi en détruisant totalement la bande interdite des électrons de spin minoritaire. Le paramètre d'amortissement de Gilbert calculé pour cet alliage est de $\approx 3.0 \times 10^{-4}$ et 2.4×10^{-3} , respectivement pour les phases B2 et A2. Dans cet article, les auteurs montrent également qu'un désordre de type B2 réduit le coefficient d'amortissement de Gilbert de l'alliage Co₂MnAl par rapport à sa valeur pour la phase L2₁. Les phases partiellement désordonnées et les désordres de type D0₃ n'ont pour l'instant pas été étudiés numériquement pour CMA et comme déjà annoncé dans la section 3.1, l'étude numérique (basée sur le *torque correlation model*) présentée dans la référence [45] n'est pas totalement *ab initio*.

Le dernier alliage étudié dans ce chapitre est **Co₂MnSn** (CMSn). Il dispose lui aussi d'une grande température de Curie (829 K) [8] et d'une forte polarisation en spin au niveau de Fermi ($> 65\%$ d'après les calculs) [284, 292]. Le paramètre d'amortissement de Gilbert mesuré est plus grand (1.9×10^{-2}) [293] que les valeurs obtenues pour les autres alliages. Moins étudié dans la littérature que les autres alliages d'Heusler analysés dans ce chapitre, il présente l'avantage d'avoir un paramètre de maille plus grand, réduisant le désaccord paramétrique avec des substrats comme MgO. Pour le moment, aucune étude numérique ou expérimentale n'a cherché à comprendre les effets du désordre sur les propriétés magnétiques de cet alliage.

4.2 Énergie de l'état fondamental

Les variations de l'énergie de l'état fondamental $E_0(x, y, z)$ en fonction des paramètres de désordre (x, y, z) des alliages Co_2FeAl , Co_2MnAl et Co_2MnSn sont représentées sur la figure 4.1. Ces variations sont analogues pour les alliages **Co_2FeAl** et **Co_2MnAl** : les désordres partiels de type B2 produisent une très faible augmentation de l'énergie, qui varie de seulement ≈ 0.14 eV entre la phase L2_1 et la phase B2. Entre les phases L2_1 et D0_3 , l'énergie augmente presque linéairement, de respectivement 0.41 et 0.68 eV pour les alliages CFA et CMA. Finalement, la variation de l'énergie de l'état fondamental est plus grande entre les phases B2 et A2 : elle augmente en effet de ≈ 1.1 eV par rapport à l'énergie de la phase L2_1 pour ces deux alliages. Contrairement à ce qui avait été obtenu pour l'alliage Co_2MnSi , les désordres partiels de type D0_3 sont moins probables que ceux de type B2 pour l'alliage Co_2MnAl , pour lequel $E_0(x, 0, 0) < E_0(0, 0, z)$ quelle que soit la proportion d'atomes de Mn ($x = y$) ayant subi une permutation. Pour l'alliage Co_2FeAl , les désordres partiels de type D0_3 et B2 sont équiprobables pour les faibles taux de désordre : $E_0(x, 0, 0) \approx E_0(0, 0, z)$ pour $x = z < 0.05$. Pour de plus grands taux de désordre, la phase B2 devient plus stable que la phase D0_3 : $E_0(x, 0, 0) < E_0(0, 0, z)$ pour $x = z > 0.05$.

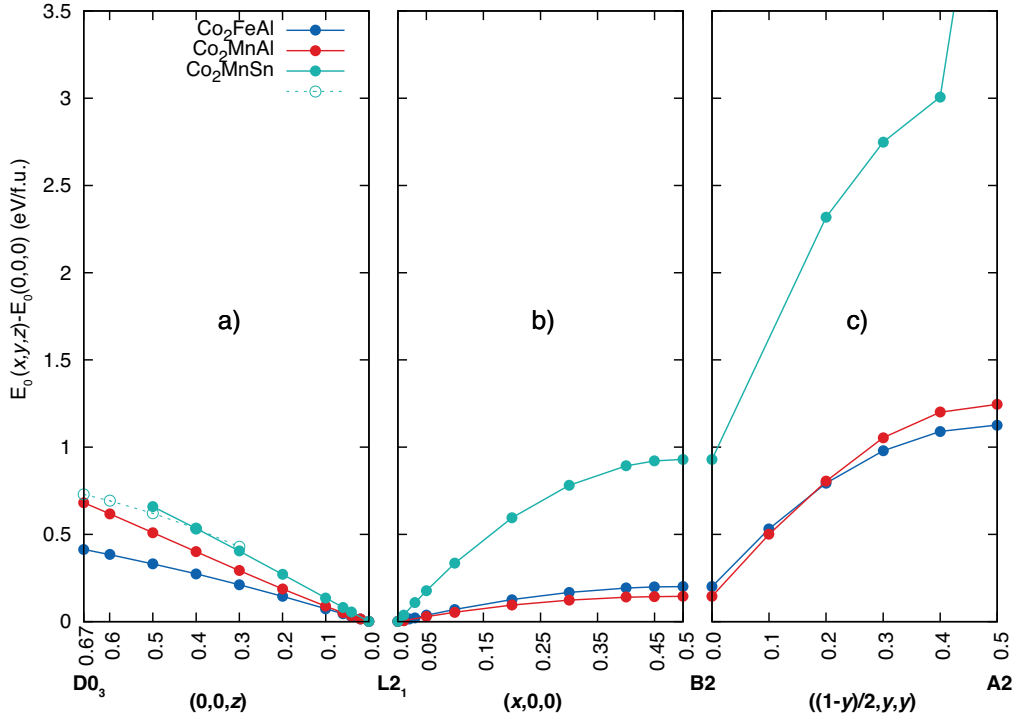


FIGURE 4.1 – Énergie de l'état fondamental E_0 des alliages Co_2FeAl , Co_2MnAl et Co_2MnSn , en fonction des taux de désordre (x, y, z) . Pour les désordres partiels de type D0_3 de l'alliage Co_2MnSn , 2 types d'états stables ou métastables ont été trouvés et sont représentés en trait plein ou en pointillés sur la figure.

Pour l'alliage **Co_2MnSn** , deux types d'états stables ou métastables et dont les énergies sont proches ont été trouvés pour les désordres partiels de type D0_3 : un état caractérisé par un moment magnétique élevé, dont l'énergie est plus basse à fort taux de désordre (pointillés) et un état caractérisé par un moment magnétique plus faible, dont l'énergie est inférieure à faible taux de désordre (traits pleins). Cet état a une énergie plus basse jusqu'à $z \approx 0.4$. Les points sur la figure correspondant, pour un faible taux de désordre, à des états de haut moment magnétique (pointillés) et ceux correspondant, pour un fort taux de désordre, à des états de bas moment

magnétique (trait plein) n'ont pu être calculés car ces états sont non-stables pour ces taux de désordre : le code fait alors systématiquement converger le cycle auto-cohérent vers l'état de plus basse énergie. L'énergie des états électroniques représentée en trait plein sur la figure 4.1.a, croît linéairement d'environ ≈ 0.6 eV entre $z = 0.0$ et $z = 0.4$. Pour les états représentés en pointillés, l'énergie croît aussi linéairement et atteint un maximum pour la phase D0₃, qui est 0.7 eV au dessus de l'énergie de la phase L2₁.

Pour les désordres de type B2, une plus grande variation de l'énergie par rapport aux autres alliages est visible pour CMSn. L'énergie croît jusqu'à atteindre sa valeur maximale pour la phase B2 parfaitement désordonnée, 1 eV au dessus de l'énergie de la phase L2₁. Tous les désordres partiels de type B2 ont une énergie plus grande que ceux de type D0₃, pour le même taux d'atomes de Mn permutés avec des Sn ou des Co ($x = z$). Un désordre partiel de type D0₃ apparaîtra donc plus facilement qu'un désordre partiel de type B2 dans Co₂MnSn. Finalement, pour les désordres partiels de type A2, l'énergie de l'état fondamental croît fortement. Le dernier point (représentant l'énergie de la phase A2 totalement désordonnée), n'est pas représenté sur ce graphe, par soucis de lisibilité. Il se situe plus de 5 eV au dessus de l'énergie de la phase L2₁. Ce type de désordre est donc improbable pour cet alliage.

4.3 Structure électronique

Les courbes de densité d'états des alliages Co₂FeAl, Co₂MnSn et Co₂MnAl sont représentées sur la figure 4.2, pour la phase totalement ordonnée L2₁ et les phases totalement désordonnées B2, D0₃ et A2. En phase L2₁, aucun de ces alliages n'est demi-métallique, mais ils disposent tous d'une grande polarisation en spin au niveau de Fermi. Elles sont respectivement de 47.2%, 71.0% et 80.6% pour CFA, CMSn et CMA. Ces valeurs sont différentes de celles calculées dans la littérature et récapitulées dans la section 4.1. Ces différences sont probablement dues au fait que le niveau de Fermi, pour ces alliages, se trouve dans une pseudo-bande interdite pour les électrons de spin minoritaire : la densité d'états au niveau de Fermi est faible mais non nulle. Les faibles variations de la position du niveau de Fermi que l'on peut observer, lorsqu'on utilise un code plutôt qu'un autre, changent sensiblement la polarisation en spin au niveau de Fermi, sans pour autant modifier considérablement le nombre total d'électrons de spin majoritaire ou minoritaire. Pour les alliages CMA et CMSn, la pseudo bande interdite des électrons de spin minoritaire est délimitée par des états électroniques combinaisons linéaires d'orbitales atomiques d'atomes de Co. Pour le composé de Co₂FeAl, cette pseudo bande interdite est délimitée par des états combinaisons linéaires d'orbitales atomiques d'atomes de Co du côté des faibles énergies et d'atomes de Fe du côté des hautes énergies. Qualitativement, les différents types de désordre chimique produisent des effets analogues sur la structure électronique des trois alliages et de Co₂MnSi :

- un désordre total B2 va lisser les courbes de DOS en supprimant de nombreux pics. Une forte polarisation en spin au niveau de Fermi est toujours visible pour les trois alliages, car la pseudo bande interdite des électrons de spin minoritaire est conservée dans tous les cas.

- un désordre total D0₃, va complètement détruire la pseudo bande interdite des électrons de spin minoritaire. Cela va fortement réduire la polarisation en spin au niveau de Fermi des alliages d'Heusler. Pour les trois alliages, ce type de désordre va changer le signe de la polarisation de spin au niveau de Fermi.

- un désordre de type A2 va détruire la pseudo bande interdite, ainsi que réduire et changer le signe de la polarisation en spin au niveau de Fermi. Ce type de désordre va aussi lisser les courbes de densité d'états de chaque alliage.

La densité d'états au niveau de Fermi des trois alliages est représentée en fonction des taux de désordre (x, y, z) sur la figure 4.3. Pour les **alliages d'Heusler CFA et CMSn**, on obtient

des résultats similaires à ceux déjà présentés pour Co_2MnSi dans la section 3.3.3 : la DOS à E_F est presque constante entre les phases L2_1 et B2 ; elle augmente pour les électrons de spin minoritaire et diminue pour les électrons de spin majoritaire entre les phases B2 et A2 . Pour les désordres partiels de type D0_3 dans CFA et CMSn à faible taux de désordre (trait plein), les densités d'états au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire et minoritaire augmentent lorsque z augmente et la polarisation en spin au niveau de Fermi change de signe autour de $z \approx 0.1$. Pour de plus forts taux de désordre de type D0_3 , la densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin minoritaire de CMSn (trait en pointillés) augmente, alors que celle des électrons de spin majoritaire diminue lorsque z augmente.

Pour l'alliage **CMA**, le comportement de la DOS à E_F est globalement le même pour les désordres partiels de type D0_3 ou B2 que dans les autres alliages étudiés. Pour les faibles désordres de type B2 et D0_3 , une légère baisse du nombre d'états électroniques au niveau de Fermi est cependant visible pour les électrons de spin majoritaire. Cela est dû au fait que, pour la phase L2_1 de cet alliage (figure 4.2.a3), le niveau de Fermi se trouve proche d'un minimum de densité d'états pour ces électrons. Une légère augmentation du taux de désordre (x ou z) va déplacer le niveau de Fermi vers ce minimum de DOS, réduisant la DOS à E_F . Une augmentation plus grande des taux de désordre x et z va finalement détruire ce minimum local et faire augmenter la densité d'états au niveau de Fermi. Pour les désordres de type A2 , la DOS à E_F a un comportement un peu moins régulier pour CMA que pour les autres alliages, mais la tendance reste la même : une augmentation de la DOS au niveau du Fermi des électrons de spin minoritaire et une diminution de celle des électrons de spin majoritaire.

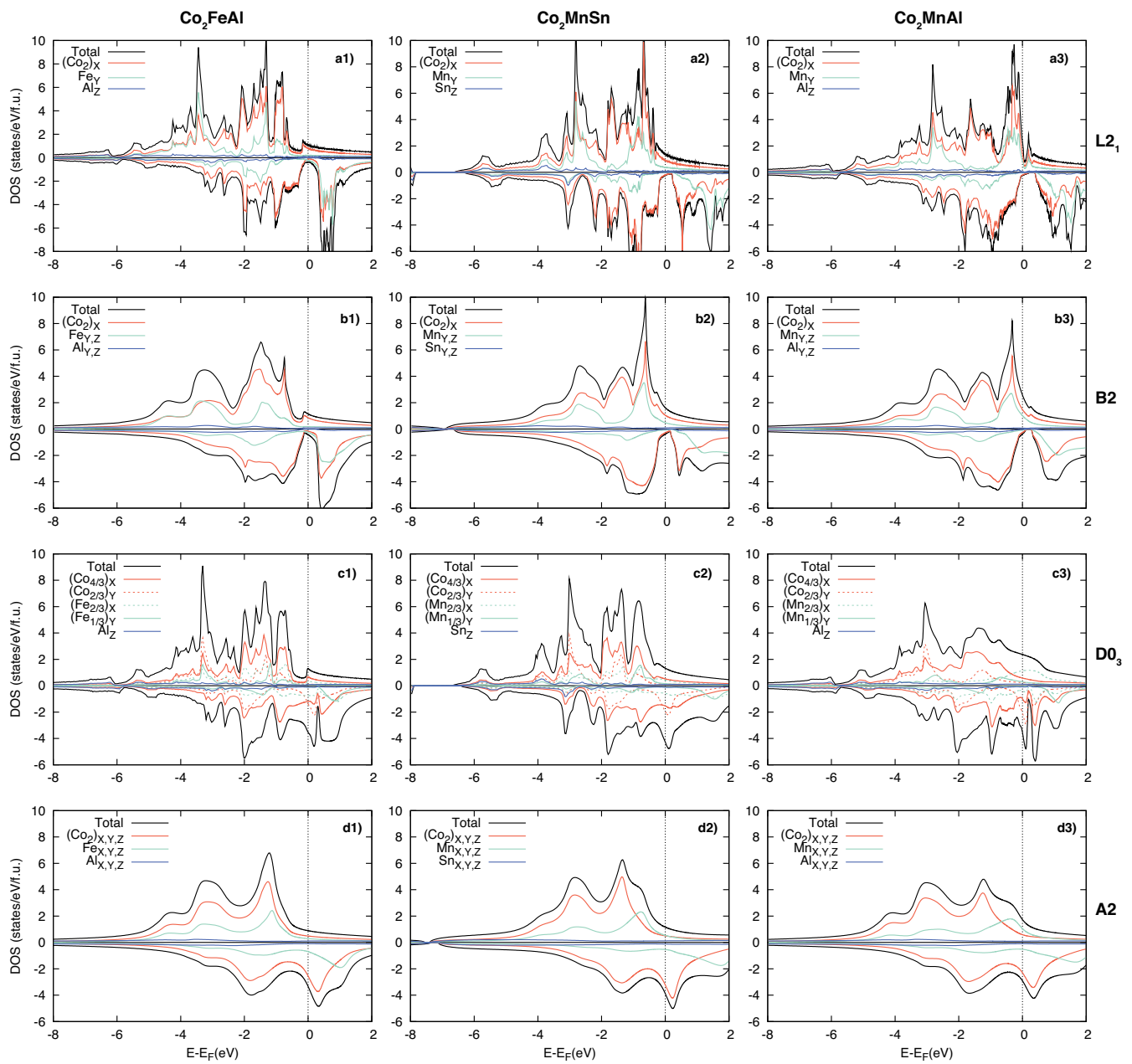


FIGURE 4.2 – Densité d'états totale et contributions des différentes espèces chimiques sur les différents sites atomiques, pour les alliages Co_2FeAl (1), Co_2MnSn (2) et Co_2MnAl (3) et pour les phases L2_1 (a), B2 (b), D0_3 (c) et A2 (d).

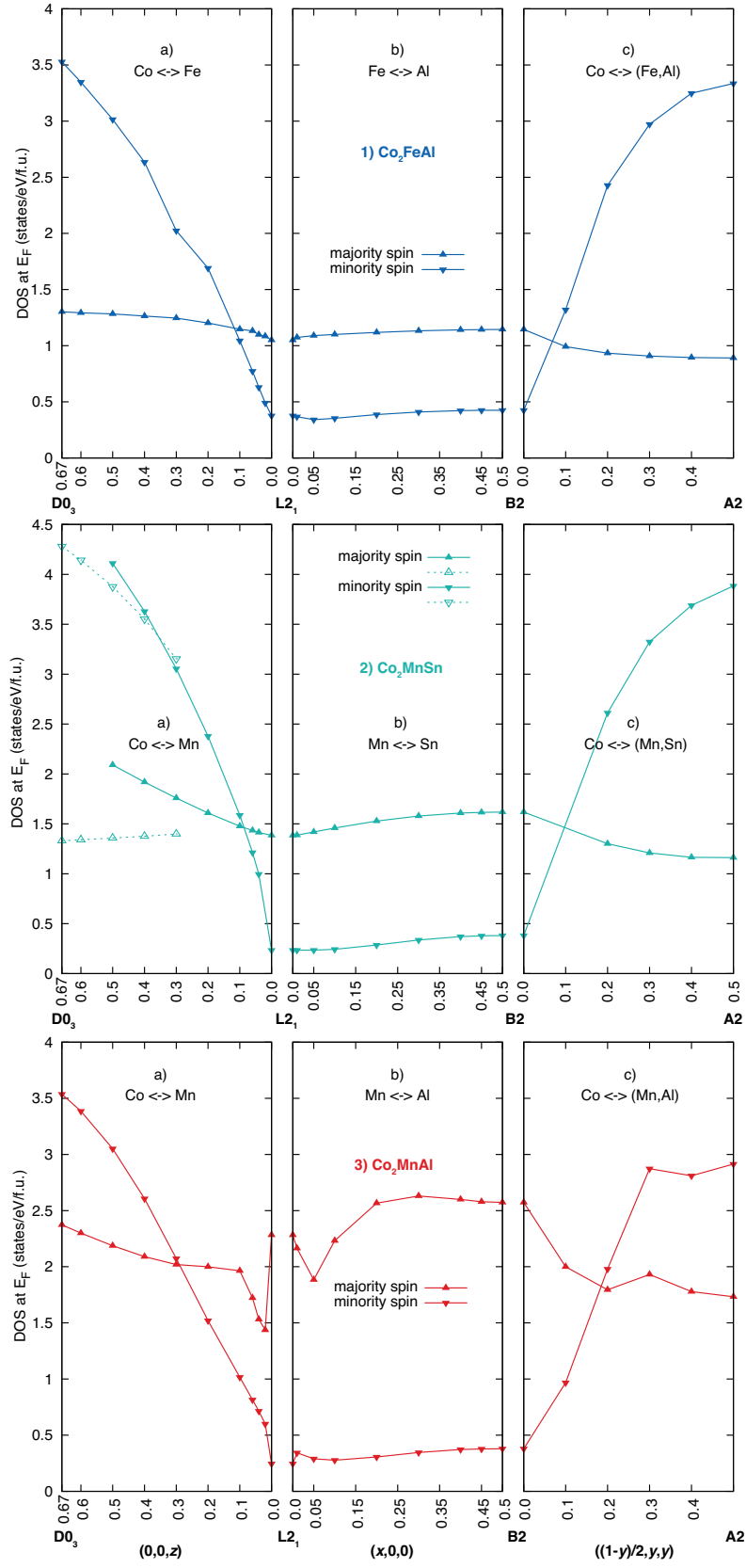


FIGURE 4.3 – DOS au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire, en fonction des taux de désordre (x, y, z) des alliages Co_2FeAl , Co_2MnSn et Co_2MnAl .

4.4 Propriétés magnétiques statiques

Le moment magnétique total par f.u. des alliages Co_2FeAl , Co_2MnAl et Co_2MnSn est représenté en fonction du taux désordre sur la figure 4.4.

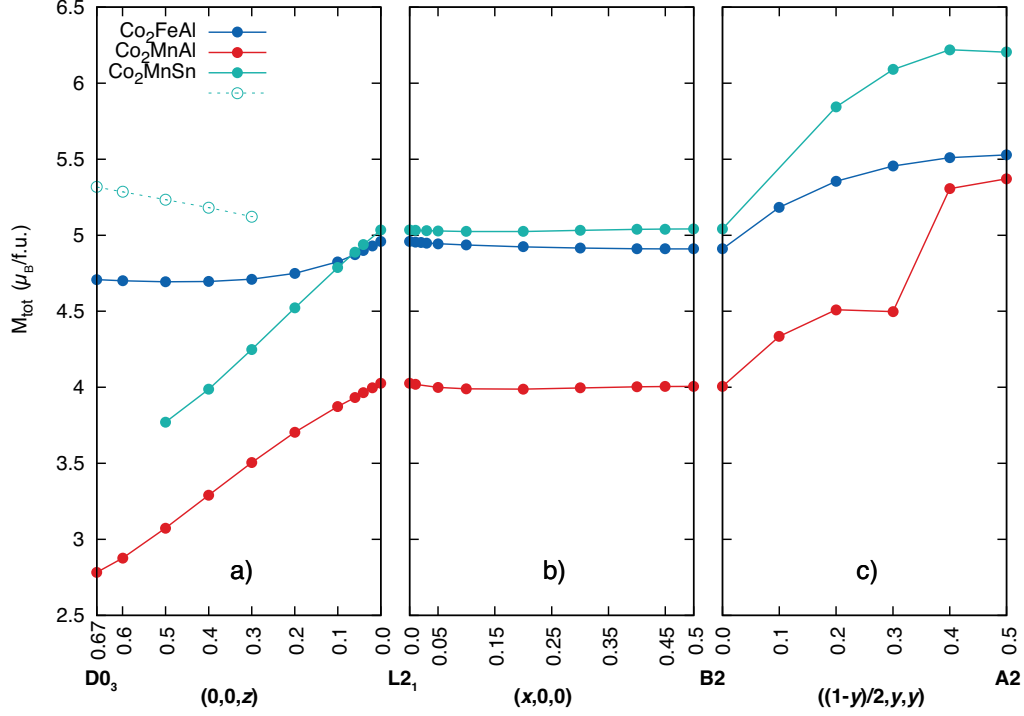


FIGURE 4.4 – Moment magnétique total (spin+orbital) par f.u., en fonction des taux de désordre (x, y, z) des alliages Co_2FeAl , Co_2MnAl et Co_2MnSn .

Pour les désordres de **type B2**, lorsque le taux de désordre x augmente, le moment magnétique reste constant pour les trois alliages. Nos valeurs sont cohérentes avec les résultats expérimentaux pour CMA : Des mesures effectuées pour la phase L2_1 et un désordre de type B2 ont respectivement donné les valeurs 4.07 et $4.16 \mu_B/\text{f.u.}$ [254]. CMA est un cas à part car, comme nous l'avons déjà énoncé, il dispose d'un électron en moins par f.u. Pour tous ces alliages, le moment magnétique total reste sensiblement constant.

Pour les désordres partiels de **type D0₃**, le moment magnétique total de l'alliage **CFA** décroît légèrement de 5% entre la phase L2_1 et la phase D0_3 principalement à cause de la décroissance du moment magnétique de spin moyen des atomes de Fe. Pour l'alliage **CMA**, le moment magnétique total diminue linéairement de 4.02 à $2.78 \mu_B/\text{f.u.}$ à cause d'une grande diminution du moment magnétique de spin moyen des atomes de Mn. Pour l'alliage **Co₂MnSn**, les désordres de type D0_3 provoquent une diminution du moment magnétique total à faible taux de désordre, puis une augmentation du moment magnétique total à fort taux de désordre. Nous rappelons que la configuration électronique de bas moment magnétique (trait plein) est la plus probable jusqu'à $z \approx 0.4$, celle de plus haut moment magnétique (trait en pointillés) devenant la plus probable au delà. En regardant les moments magnétiques de spin moyens des différents atomes (figure 4.5), nous pouvons voir que la seule différence significative entre ces deux types d'états électroniques est le moment magnétique de spin moyen des atomes de Mn, qui décroît fortement pour les faibles taux de désordre, alors qu'il est plus élevé mais décroît de manière lente quand z augmente, pour les forts taux de désordre. Cela est dû au fait que le moment magnétique des Mn en site X est orienté antiferromagnétiquement par rapport au moment magnétique des atomes de Co et des atomes de Mn en site Y à faible taux de désordre de type D0_3 , alors que tous les moments

magnétiques des atomes de Co et de Mn sont orientés dans le même sens à fort taux de désordre z .

Pour les désordres partiels de **type A2**, contrairement à ce que nous avons constaté pour Co_2MnSi dans le chapitre précédent, l'augmentation du taux de désordre y provoque une augmentation du moment magnétique pour chacun des trois alliages. Pour les **alliages CFA et CMSn**, cette augmentation est due à une augmentation du moment magnétique de spin des atomes de Co, comme nous pouvons le voir sur les figures 4.5 et 4.6, où sont respectivement tracés les moments magnétiques de spin et orbitaux moyens des espèces chimiques présentes dans les trois alliages. Pour l'**alliage CMA**, une discontinuité est visible dans la figure 4.4 pour $y \approx 0.4$. En regardant les contributions moyennes des différents atomes au moment magnétique de spin total (figure 4.5), nous nous apercevons que cette discontinuité résulte d'une augmentation soudaine du moment magnétique de spin moyen des atomes de Mn. Une analyse plus détaillée montre que, pour de faibles désordres de type A2, le moment magnétique de spin des atomes de Mn en site X est négatif ($-1.6 \mu_B$ pour $y = 0.1$). Lorsque le taux de désordre augmente, la valeur absolue de ce moment magnétique diminue, puis ce moment change de signe et devient positif pour $y = 0.4$. C'est ce retournement du moment magnétique des atomes de Mn en site X qui s'accompagne d'une augmentation assez forte de ce moment et d'une augmentation brutale de l'aimantation de l'alliage pour $y = 0.4$. Ce moment magnétique continue ensuite à augmenter avec y , jusqu'à atteindre son maximum ($2.24 \mu_B$) pour $y = 0.5$. Les variations du moment magnétique des atomes de Mn sur les différents sites atomiques sont représentées sur la figure 4.7 pour ce type de désordre partiel.

4.5 Coefficient d'amortissement de Gilbert α

Le coefficient d'amortissement de Gilbert α des alliages Co_2FeAl , Co_2MnAl et Co_2MnSn est représenté en fonction des taux de désordre (x, y, z) sur la figure 4.8.

Concernant les désordres de **type B2**, pour les alliages **Co_2FeAl et Co_2MnSn** nous pouvons voir que le coefficient d'amortissement de Gilbert ne varie pas linéairement lorsque x augmente. α passe par une valeur minimale de 2×10^{-4} pour un faible taux de désordre ($x = 0.03$ pour CFA et $x = 0.10$ pour CMSn). Ce comportement non linéaire ne peut être expliqué par des arguments tels que ceux qui avaient été utilisés dans le chapitre 3 car, pour ces deux alliages, la DOS à E_F et le moment magnétique total sont constants entre les phases $L2_1$ et B2. Pour ces deux alliages, nos calculs prédisent un coefficient d'amortissement légèrement plus faible en phase B2 qu'en phase $L2_1$. Pour l'**alliage Co_2MnAl** , la valeur de α est presque constante entre les phases $L2_1$ et B2. Cette valeur passe par un maximum autour de $x = 0.3$. Encore une fois, les modifications de la DOS à E_F à faible désordre partiel de type B2 décrites précédemment ne permettent pas d'expliquer les variations du coefficient d'amortissement de Gilbert. Selon le modèle de Kamberský présenté dans la discussion du chapitre 3, nous pouvons postuler que ces variations proviennent peut-être d'un changement du paramètre de couplage spin-orbite λ_{SO} et/ou du temps de diffusion des électrons τ .

Les désordres partiels de **type D0₃** provoquent, via l'augmentation de la DOS à E_F , une augmentation générale du paramètre d'amortissement de Gilbert, quel que soit l'alliage considéré. Pour les alliages CFA et CMSn, un minimum de α , qui ne peut être expliqué par les variations de M_{tot} et de la DOS à E_F , est visible à faible taux de désordre de type D0₃.

Les désordres partiels de **type A2**, provoquent une augmentation du paramètre d'amortissement de Gilbert, qui passe de 4×10^{-4} pour la phase B2 à respectivement $\approx 2 \times 10^{-3}$ et 3×10^{-3} pour la phase A2 des alliages CFA et CMSn. Cette augmentation est similaire à celle de la DOS à E_F pour les deux alliages entre ces deux phases. Pour l'**alliage CMA**, les variations de α entre les phases B2 et A2 ne sont pas monotones. Entre $y = 0$ et $y = 0.1$, α diminue légèrement.

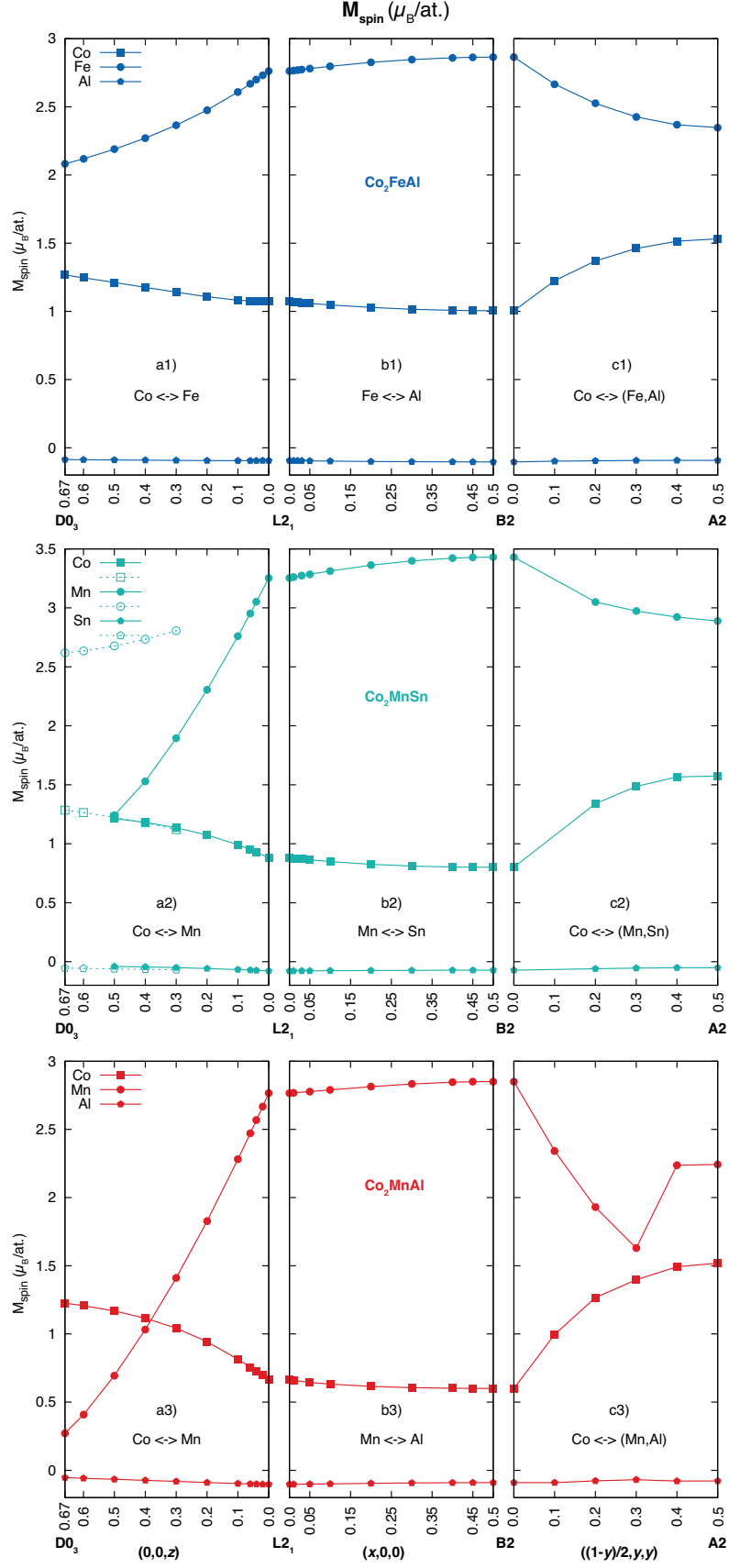


FIGURE 4.5 – Moment magnétique de spin M_{spin} moyen des différents atomes, en fonction des taux de désordre (x, y, z) des alliages Co_2FeAl , Co_2MnAl et Co_2MnSn .

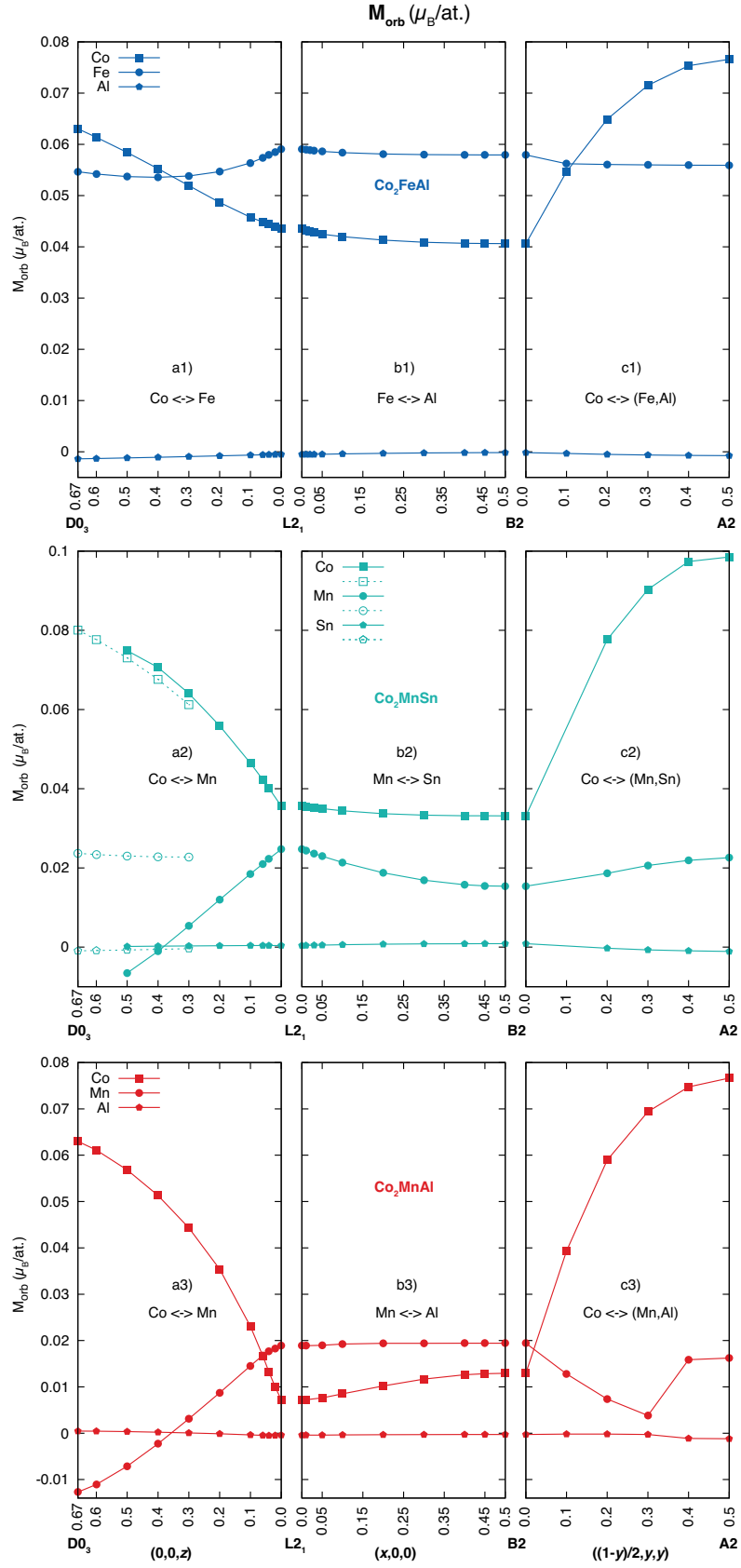


FIGURE 4.6 – Moment magnétique orbital M_{orb} moyen des différents atomes, en fonction des taux de désordre (x, y, z) des alliages Co_2FeAl , Co_2MnAl et Co_2MnSn .

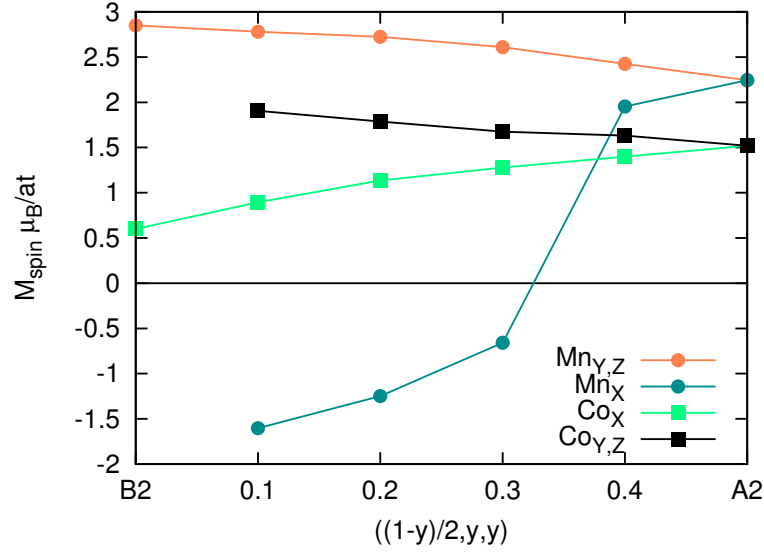


FIGURE 4.7 – Moment magnétique de spin par atome, en fonction du taux de désordre y , pour les atomes de Co et de Mn situés sur les différents sites atomiques de l'alliage Co_2MnAl .

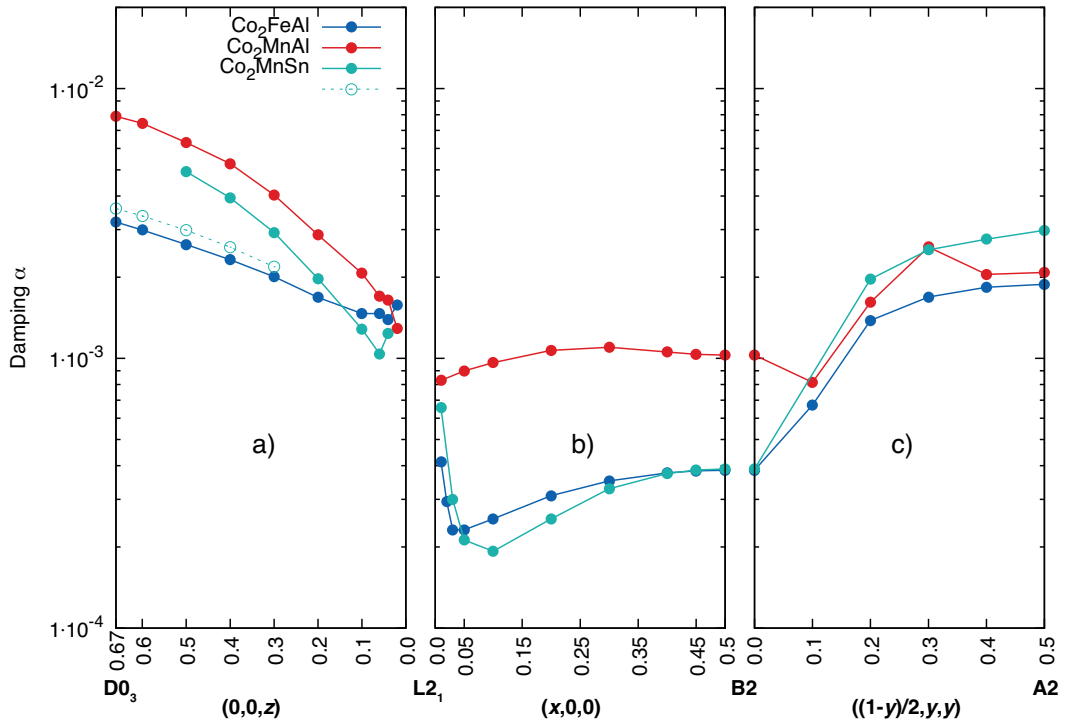


FIGURE 4.8 – Paramètre d'amortissement de Gilbert α en fonction des taux de désordres (x, y, z) des alliages Co_2FeAl , Co_2MnAl et Co_2MnSn .

Cette diminution est probablement due à la faible augmentation de M_{tot} et à la valeur presque constante de la DOS totale au niveau de Fermi Z_F : la DOS au niveau de Fermi des électrons de spin minoritaire augmente presque autant que celle des électrons de spin majoritaire diminue. Entre $y = 0.1$ et $y = 0.3$, la DOS totale au niveau de Fermi augmente fortement alors que la valeur du moment magnétique total M_{tot} augmente peu. Il en résulte une augmentation du paramètre d'amortissement de Gilbert, qui passe par un maximum pour $y = 0.3$. Finalement,

entre $y = 0.3$ et $y = 0.5$, la valeur de Z_F reste presque constante, mais la valeur du moment magnétique total augmente brusquement ; il en découle une légère diminution de α entre ces deux valeurs de y .

4.6 Conclusion

Nous avons étendu l'étude sur les effets de désordres partiels dans Co_2MnSi à d'autres alliages d'Heusler et nous avons vu que les raisonnements physiques simples présentés pour comprendre les variations du coefficient d'amortissement de l'alliage Co_2MnSi ne peuvent pas toujours être appliqués pour les alliages Co_2FeAl , Co_2MnAl et Co_2MnSn . Approfondir prochainement cette étude succincte afin de comprendre ces changements inexplicables semble donc nécessaire.

Parmi les alliages d'Heusler étudiés dans ce chapitre, le plus prometteur paraît être Co_2MnSn . Il dispose d'une forte polarisation en spin ($\approx 70\%$), d'un fort moment magnétique ($\approx 5 \mu_B/\text{f.u.}$), d'un faible amortissement de Gilbert ($\alpha < 1.0 \times 10^{-3}$) mais surtout d'un désaccord paramétrique de seulement 0.77% avec MgO. Ceci est important, car beaucoup de phénomènes de dépolarisation d'interface résultent de contraintes mécaniques liées au désaccord paramétrique entre les deux matériaux formant l'interface [119]. Le faible désaccord paramétrique de cet alliage d'Heusler avec MgO devrait donc réduire l'impact de ce type de phénomène. Nous avons, de plus, vu que c'est pour cet alliage que les phases désordonnées sont les moins stables. Il est donc théoriquement moins sensible au désordre chimique.

Nous espérons que la liste exhaustive de résultats présentés dans ce chapitre pourra être utile pour comprendre les mesures magnétiques effectuées sur ces alliages d'Heusler.

Dans la prochaine partie de la thèse, consacrée à l'étude d'hétérostructures "tout-Heusler", nous proposons, plutôt que de sélectionner un alliage d'Heusler en fonction de son adaptabilité à un espaceur non-magnétique usuel, de trouver des espaceurs non-magnétiques sélectionnés pour être compatibles avec l'Heusler demi-métallique Co_2MnSi .

Troisième partie

Hétérostructures "tout-Heusler" pour l'électronique de spin

Chapitre 5

Interfaces entre Co_2MnSi et Heusler métalliques non-magnétiques

Après avoir étudié, dans les chapitres précédents, l'impact de défauts structuraux sur les propriétés électroniques et magnétiques d'alliages d'Heusler massifs, nous proposons ici de modéliser des vannes de spin, fabriquées exclusivement à partir d'alliages d'Heusler. L'alliage d'Heusler demi-métallique Co_2MnSi étudié précédemment servira donc naturellement d'électrodes magnétiques dans ces multicouches, dont le principe de fonctionnement a été rappelé dans le chapitre 1. Le matériau servant d'espaceur métallique non-magnétique sera aussi un alliage d'Heusler. Nous verrons en quoi ces vannes de spin peuvent présenter un avantage par rapport à celles utilisant des espaceurs non-magnétiques "plus conventionnels" tels que Ag, Pt ou Cr par exemple [78, 79, 80, 81, 84, 104, 294].

Nous pouvons, selon le modèle de Valet et Fert [295], distinguer deux contributions principales à la magnétorésistance géante CPP d'une vanne de spin :

- la contribution $\beta\rho_f t_f$, résultant de la diffusion des électrons dans le matériau ferromagnétique massif employé pour fabriquer les électrodes. ρ_f est la résistivité de l'électrode magnétique, t_f son épaisseur et β est l'asymétrie de diffusion dépendante du spin des électrons dans ce matériau.

- la contribution γR_i , modélisant la diffusion aux interfaces. Dans ce second terme, γ représente l'asymétrie de diffusion dépendante du spin des électrons à l'interface entre le métal ferromagnétique et le métal non-magnétique, R_i est la résistance de cette interface.

Plus ces termes seront élevés, plus la GMR sera importante. Au cours des dernières années, les tentatives pour augmenter la GMR des vannes de spin se sont principalement focalisées sur l'augmentation de l'asymétrie de diffusion dépendante du spin β des électrodes. Pour cela, des matériaux ferromagnétiques avec des polarisations de spin au niveau de Fermi de plus en plus grandes ont été employés. La valeur de β est en effet directement reliée à la structure électronique de l'électrode et croît avec l'augmentation de la polarisation en spin au niveau de Fermi du métal magnétique. Le rôle de l'interface dans la valeur de la magnétorésistance géante a cependant longtemps été négligé. Des critères dans le choix de l'espaceur non-magnétique et de l'électrode magnétique ont été énoncés dans la littérature [85, 296] afin de maximiser l'asymétrie de diffusion dépendante du spin γ : les états électroniques autour du niveau de Fermi des deux matériaux doivent être au maximum similaires (coefficients de dispersion des bandes similaires et symétries des états électroniques compatibles) pour les électrons contribuant fortement à la DOS à E_F (spin majoritaire dans notre cas), afin de faciliter la transmission de ces électrons au travers du dispositif. Au contraire, pour augmenter la résistance au passage des électrons de faible DOS à E_F (spin minoritaire ici), les états électroniques de spin minoritaire doivent être les plus différents possibles entre les deux matériaux métalliques. Le désaccord paramétrique entre les matériaux doit aussi être faible, leurs structures cristallines ainsi que leurs résistivités électriques doivent

être proches et bien entendu, la polarisation en spin au niveau de Fermi de l'interface doit rester élevée.

Actuellement, de nombreuses vannes de spin utilisent un alliage d'Heusler demi-métallique (Co_2MnSi , $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$, $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}$) en guise d'électrodes et un métal de transition ou un métal noble comme le cuivre, le chrome, le platine ou l'argent, en tant qu'espaceur métallique [78, 79, 80, 81, 84, 294]. L'accord entre les structures de bandes (similarité des énergies et des pentes) du métal non magnétique et des électrons de spin majoritaire de l'alliage d'Heusler est, comme nous pouvons le voir sur la figure 5.1 pour l'exemple $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Ag}$, plutôt mauvais autour du niveau de Fermi. Le désaccord paramétrique est aussi plutôt élevé entre le métal de transition et l'alliage d'Heusler demi-métallique. La magnétorésistance de ces dispositifs pourrait être nettement augmentée en sélectionnant un autre espaceur métallique.

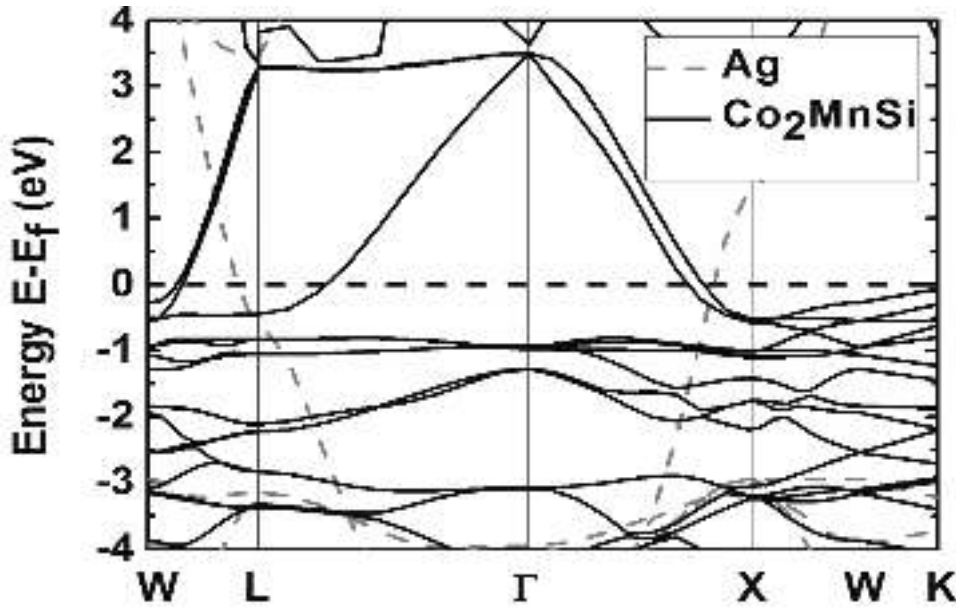


FIGURE 5.1 – Structure de bandes pour les électrons de spin majoritaire, de l'alliage Co_2MnSi (traits pleins) et de l'argent (traits discontinus). Schéma issu de la référence [297].

Nous proposons donc, dans le premier chapitre de cette partie, d'étudier des vannes de spin constituées d'électrodes demi-métalliques faites à partir d'un alliage d'Heusler et d'un espaceur métallique non-magnétique, fait lui aussi à partir d'un alliage d'Heusler. Ces super-réseaux tout-Heusler devraient permettre de réduire les désaccords paramétriques et structuraux au maximum. Ils permettent aussi, théoriquement, d'harmoniser au maximum les structures électroniques autour du niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire de l'Heusler demi-métallique et de l'Heusler métallique non-magnétique. Ces multicouches pour l'électronique de spin, réalisées entièrement à base d'alliages d'Heusler, pourraient donc permettre de maximiser l'asymétrie de diffusion dépendante du spin du matériau massif (β), grâce à l'utilisation d'une électrode demi-métallique, mais aussi celle de l'interface (γ) grâce aux similarités structurales et électroniques des alliages d'Heusler choisis.

Après un rappel des différents résultats de la littérature concernant les vannes de spin tout-Heusler, nous présenterons les alliages massifs non-magnétiques que nous avons choisis pour ces hétérostructures. Nous étudierons ensuite les propriétés électroniques et magnétiques d'une vanne de spin constituée uniquement d'alliages full-Heusler, puis d'une vanne de spin constituée d'électrodes magnétiques full-Heusler et d'un espaceur non-magnétique half-Heusler. L'étude de l'hétérostructure full-Heusler se fera d'abord pour une cellule structurellement parfaite, les effets de divers défauts d'interface seront ensuite examinés dans le chapitre 7.

5.1 Etat de l'art

Les premières évocations dans la littérature d'une vanne de spin fabriquée uniquement à partir d'alliages d'Heusler se trouvent dans le livre [85] et dans le brevet concomitant [296]. Dans cette contribution de 2005 de Ambrose et Mryasov, les auteurs commencent par décrire en détail l'importance d'avoir des diagrammes de bandes similaires pour les électrons de spin majoritaire de l'électrode magnétique et pour les électrons de l'espaceur métallique non magnétique. Pour cela ils s'appuient sur des exemples expérimentaux concrets : GMR de multicouches Co/Cu, Fe/Cr et Fe/Pd. L'équipe présente ensuite l'intérêt potentiel des structures tout-Heusler. Il s'en suit une étude expérimentale de la GMR de multicouches constituées à partir de Co_2MnGe (demi-métallique) et de Rh_2CuSn (non-magnétique), dont les structures électroniques et les paramètres de maille concordent théoriquement pour l'obtention d'un grand effet de magnétorésistance. Cependant, une GMR avec courant dans le plan de seulement 0.5% est obtenue pour ce système. Cette faible valeur est attribuée aux faibles libres parcours moyens des électrons et aux grandes résistivités des alliages d'Heusler choisis. En 2009, les mêmes auteurs présentent une étude expérimentale [86] similaire sur d'autres multicouches $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Rh}_2\text{CuSn}$. Ils obtiennent alors une GMR, en courant perpendiculaire aux couches, de 6.7%. Cette valeur, encore faible par rapport à leurs espérances, résulte d'après les auteurs de désordres chimiques détruisant la demi-métallicité de l'électrode.

Toujours en 2009, Ko *et al.* étudient, à l'aide de calculs *ab initio*, des interfaces entre les Heusler demi-métalliques Co_2CrZ ($Z=\text{Si}, \text{Al}$) et l'alliage d'Heusler métallique non-magnétique Cu_2CrAl [87]. Les paramètres de maille de ces alliages sont assez proches, avec respectivement 2.80% et 1% de désaccord paramétrique pour les multicouches $\text{Co}_2\text{CrSi}/\text{Cu}_2\text{CrAl}$ et $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{Cu}_2\text{CrAl}$. Les auteurs obtiennent un bon accord des structures de bandes entre les alliages magnétiques et celui non-magnétique, dans les matériaux massifs disjoints mais aussi dans les super-cellules. Des polarisations en spin au niveau de Fermi supérieures à 80% sont même obtenues à l'interface entre les électrodes et l'espaceur non-magnétique, faisant de ces systèmes de bons candidats pour une étude expérimentale. Aucune étude expérimentale ultérieure sur ces multicouches n'est cependant disponible dans la littérature.

En 2010, la même équipe effectue des calculs *ab initio* sur des alliages d'Heusler magnétiques (half-Heusler : NiMnSb et full-Heusler : Co_2MnSi) et non-magnétiques (XYSb et X_2YSi , avec $\text{X}, \text{Y}=\text{Ni}, \text{Cu}$) massifs, en vue de fabriquer ultérieurement des vannes de spin "tout-Heusler" [89]. Les alliages half-Heusler (full-Heusler) non-magnétiques sont étudiés en vue d'être ultérieurement utilisés comme espaceurs dans des hétérostructures ayant pour électrodes magnétiques NiMnSb (Co_2MnSi). Ces auteurs concluent que les alliages d'Heusler non-magnétiques proposés sont de très bons candidats pour une future étude expérimentale. Ils possèdent en effet un désaccord paramétrique inférieur à 3%, dans tous les cas, avec Co_2MnSi ou avec NiMnSb et leurs structures de bandes sont extrêmement similaires à celles des électrons de spin majoritaire des alliages d'Heusler magnétiques associés. Les interfaces entre alliages magnétiques et non-magnétiques ne sont cependant pas étudiées par ces auteurs.

Deux ans plus tard, Bai *et al.* effectuent des calculs de transport électronique sur la vanne de spin $\text{Co}_2\text{CrSi}/\text{Cu}_2\text{CrAl}/\text{Co}_2\text{CrSi}$ [88]. Une très bonne conduction des électrons de spin majoritaire est trouvée dans la configuration parallèle et une mauvaise conduction de tous les électrons dans la configuration anti-parallèle. Les auteurs concluent, au vu des bons résultats de conduction et des très bonnes caractéristiques électroniques et structurales calculées *ab initio* dans la publication [87], que cette multicouche a toutes les caractéristiques nécessaires pour avoir une très grande GMR expérimentale.

En 2011, la vanne de spin $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ est fabriquée et une GMR de 1.1% est mesurée [298]. Aucun résultat théorique ne vient cependant appuyer ces expériences.

En 2013, une investigation expérimentale, effectuée par Knut *et al.*, étudie le rôle du recuit dans la création de désordre et dans la diffusion d'interface de multicouches $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Rh}_2\text{CuSn}$ [299]. Les auteurs, constatent la présence d'antisites de Co_{Mn} qui détruisent la polarisation en spin au niveau de Fermi, ainsi que la présence problématique d'une couche démagnétisée (couche magnétique morte) de 4 Å d'épaisseur à l'interface.

Cette même année, une étude *ab initio* de la structure de bandes des alliages d'Heusler magnétique Co_2MnSi et non-magnétique Ni_2NiSi , combinée avec des calculs de transport dans la superstructure $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Ni}_2\text{NiSi}/\text{Co}_2\text{MnSi}$, montre que cette vanne de spin est aussi potentiellement intéressante pour obtenir une grande GMR [297]. L'interface entre les deux alliages d'Heusler n'est cependant toujours pas étudiée.

Finalement, en 2016, une étude expérimentale et théorique propose, d'après des calculs, de faire croître des vannes de spin $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{Fe}_2\text{MnSi}/\text{Co}_2\text{FeSi}$, où les alliages seraient empilés selon les axes $\langle 111 \rangle$. Les calculs *ab initio* de cette équipe prédisent en effet une demi-métallicité à l'interface, lorsque les alliages d'Heusler sont déposés de la sorte [90].

Nous pouvons constater que peu d'interfaces tout-Heusler ont été étudiées numériquement et que parmi elles, seule l'interface $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{Fe}_2\text{MnSi}$ a été prédite demi-métallique. Cependant, pour cette dernière vanne de spin, même si la contribution d'interface est maximisée, la contribution du matériau massif à la GMR n'est sûrement pas idéale. En effet, la valeur de la polarisation en spin au niveau de Fermi de l'alliage Co_2FeSi est toujours en discussion et un récent article prédit même, grâce à une étude expérimentale (*point contact Andreev reflection spectroscopy*) et numérique (GGA+ U avec couplage spin-orbite), que cet alliage n'est pas demi-métallique [300]. Les auteurs avancent, entre autres grâce au très bon accord entre expérience et théorie, que le couplage spin-orbite ne doit pas être négligé dans des calculs portant sur l'alliage d'Heusler Co_2FeSi et que ce dernier est responsable de la non demi-métallicité de l'alliage. Nous proposons donc d'étoffer les résultats de la littérature, en présentant des études numériques de nouvelles vannes spin prometteuses pour l'électronique de spin, décrites en détails dans les deux prochaines sous-sections.

5.2 Alliages d'Heusler métalliques non-magnétiques massifs

Nous avons décidé de nous focaliser sur des vannes de spin ayant pour électrodes magnétiques l'alliage d'Heusler Co_2MnSi . Cet alliage est actuellement considéré comme l'un des candidats les plus prometteurs en tant que matériau d'électrodes pour l'électronique de spin et une intense recherche autour de ce composé existe. Sa demi-métallicité numérique a été confirmée expérimentalement [38] et nous avons, de plus, étudié en détails l'effet de défauts structuraux sur ses propriétés électroniques et magnétiques dans le chapitre 3. Il nous a donc paru naturel de centrer l'étude de ces hétérostructures sur ce composé. Nous allons, dans cette section, présenter brièvement les deux alliages d'Heusler non-magnétiques choisis pour servir d'espaceur métallique entre deux électrodes de Co_2MnSi dans ces vannes de spin tout-Heusler.

Les alliages d'Heusler non-magnétiques ont été sélectionnés afin que leur structure cristalline et électronique corresponde à celle de l'alliage Co_2MnSi . Cette sélection s'est faite grâce à la base de données constituée par l'équipe de W. H. Butler de l'université de l'Alabama <http://heusleralloys.mint.ua.edu/> [284].

Le premier alliage métallique non-magnétique choisi est le full-Heusler Fe_2VAl . C'est un semi-métal, étudié depuis les années 2000 principalement pour ses propriétés thermoélectriques [301, 302]. Son désaccord paramétrique avec Co_2MnSi est, comme nous pouvons le voir sur le tableau 5.1, extrêmement faible : 2% pour les paramètres de maille mesurés et 1% pour les paramètres de maille calculés par DFT. Sa densité d'états, que nous avons calculée, est tracée sur la figure 5.2.a. Une étude *ab initio* de l'impact des défauts ponctuels sur la structure électro-

nique de ce matériau a montré, en 2016, que des lacunes de vanadium ou des anti-sites Fe_V (un atome de Fe sur un site V) et V_{Fe} (un atome de V sur un site Fe) pouvaient induire un caractère magnétique à l'alliage [303].

	Paramètre de maille exp (Å)	Paramètre de maille calculé, GGA (Å)
Co_2MnSi	5.654 [8]	5.630
Fe_2VAl	5.766 [301]	5.692
RhNiSi	–	5.62

TABLE 5.1 – Paramètres de maille, mesurés expérimentalement (exp) et calculés par DFT (renseignés par la base de données [284]) des alliages d'Heusler Co_2MnSi , RhNiSi et Fe_2VAl .

Le second alliage choisi est l'Half-Heusler RhNiSi . Il n'est aucunement mentionné dans la littérature, mais comme nous pouvons le voir sur le tableau 5.1, son paramètre de maille calculé par DFT est extrêmement proche de celui de Co_2MnSi , avec seulement 0.2% de désaccord paramétrique. Sa densité d'états, que nous avons aussi calculée, est représentée sur la figure 5.2.b.

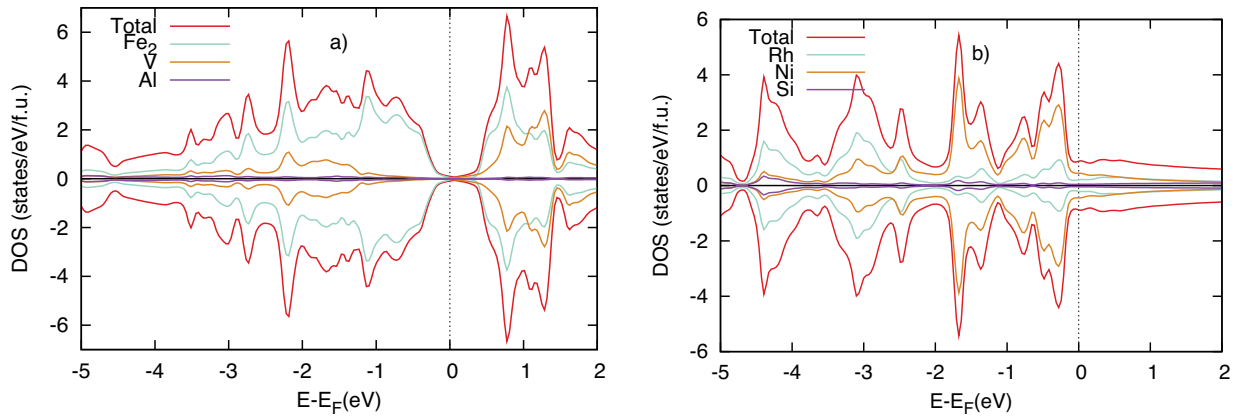


FIGURE 5.2 – Densité d'états de a) l'alliage full-Heusler non-magnétique Fe_2VAl , b) l'alliage half-Heusler non-magnétique RhNiSi . Ces courbes ont été calculées en GGA, avec le paramètre de maille calculé par DFT.

Les diagrammes de bandes des deux alliages non-magnétiques présentés dans cette section sont tracés sur la figure 5.3, avec celui des électrons de spin majoritaire de l'alliage Co_2MnSi . Qualitativement, les bandes autour du niveau de Fermi dans les trois diagrammes issus de nos calculs sont proches, comparativement à l'accord de structure de bandes entre Ag et Co_2MnSi présenté précédemment (figure 5.1). Nous pouvons noter que les coefficients de dispersion des bandes sont extrêmement similaires pour les alliages RhNiSi et Co_2MnSi .

Les vannes de spin $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ et $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{RhNiSi}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ ont donc, théoriquement, tous les prérequis nécessaires pour présenter de grandes magnétorésistances expérimentales : une électrode magnétique théoriquement demi-métallique, un désaccord paramétrique faible entre l'électrode et l'espaceur, mais aussi des diagrammes de bandes similaires entre le métal non magnétique et les électrons de spin majoritaire du matériau ferromagnétique Co_2MnSi . Nous allons donc, après avoir exposé le détail de nos calculs, étudier les effets résultant de l'interface entre les deux matériaux.

Les énergies de formation renseignées par la base de données pour les alliages full-Heusler Fe_2VAl et Co_2MnSi sont négatives, et valent respectivement -0.427 et -0.441 eV/atome. Il paraît donc totalement imaginable de réaliser une hétérostructure avec ces deux alliages. L'énergie de formation de l'alliage half-Heusler RhNiSi est par contre positive; cet alliage paraît donc

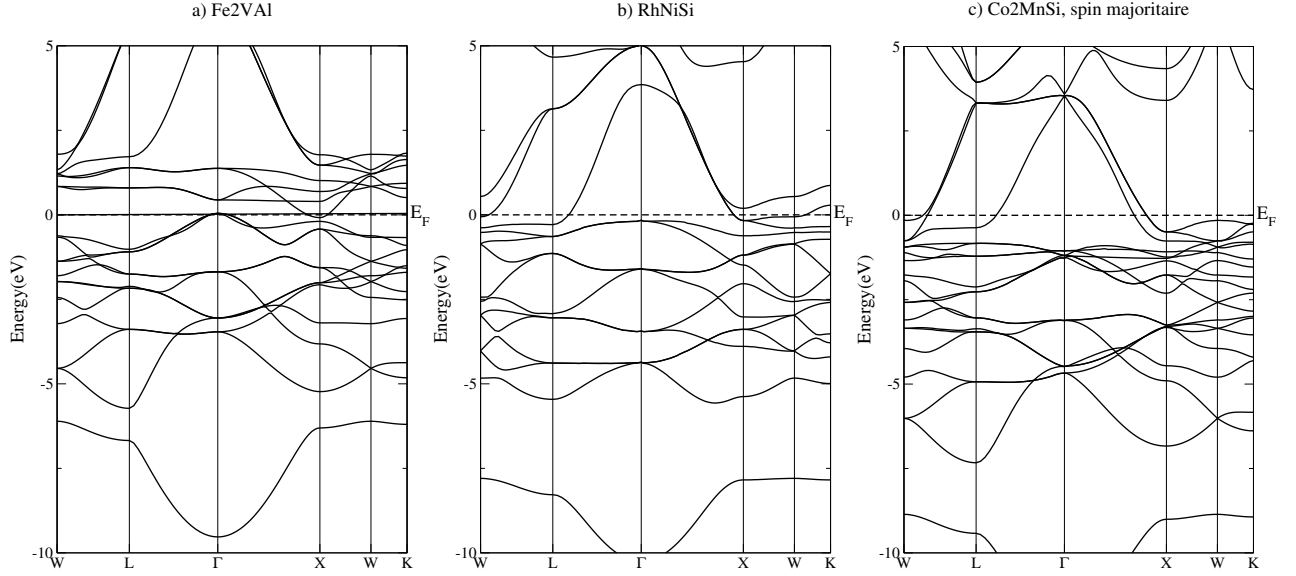


FIGURE 5.3 – Diagramme de bandes a) de l’alliage full-Heusler non-magnétique Fe_2VAl , b) de l’alliage half-Heusler non-magnétique RhNiSi et c) des électrons de spin majoritaire de l’alliage full-Heusler demi-métallique Co_2MnSi . Ces résultats ont été calculés en GGA, avec le paramètre de maille calculé par DFT.

plus délicat à faire croître expérimentalement. Nous avons tout de même décidé d’étudier la superstructure $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{RhNiSi}$, car même hypothétique, elle reste intéressante comme interface modèle entre un full-Heusler magnétique et un half-Heusler non-magnétique. Ce type d’interfaces est extrêmement rare dans la littérature. De plus l’utilisation d’alliages half-Heusler, est moins courante que celle des alliages full-Heusler dans le domaine de l’électronique de spin. L’étude de la multicouche $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{RhNiSi}$ présentée ici, sera par conséquent moins complète que celle portant sur la vanne de spin entièrement fabriquée à partir de full-Heusler : une section analysant l’impact de défauts présents à l’interface demi-métal/métal non magnétique ne sera donc effectuée, dans le chapitre 7, que pour l’hétérostructure $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$.

5.3 Paramètres de calcul et description de la structure des supercellules

Pour modéliser les superstructures présentées dans ce chapitre, nous avons postulé que l’espaceur non-magnétique serait déposé sur Co_2MnSi , selon la direction $[001]$ et que son paramètre de maille s’adapterait à celui de l’alliage d’Heusler magnétique. Nous avons donc utilisé et fixé, pour les directions parallèles aux plans d’interface ($[100]$ et $[010]$), le paramètre de maille calculé par DFT en GGA (PBE) pour l’alliage Co_2MnSi : 5.63 \AA . Nous rappelons que les différents alliages d’Heusler composant ces vannes de spin ont été choisis, entre autres, parce que leurs paramètres de maille étaient proches.

L’optimisation du paramètre de maille hors-plan (direction perpendiculaire aux plans d’interface) ainsi que la relaxation des positions atomiques dans les supercellules ont été effectuées avec le logiciel VASP.¹ Ces optimisations ont été effectuées avec l’approximation GGA PBE. Une grande énergie cinétique de *cutoff* de 600 eV a été employée et un maillage de $10 \times 10 \times 5$ vecteurs k a été utilisé selon la méthode de Monkhorst et Pack [181] pour échantillonner la première zone

1. Voir section 2.6 pour plus de détails sur l’utilisation des différents codes de calcul.

de Brillouin. Pour les relaxations atomiques, nous avons imposé que la force totale par atome soit inférieure ou égale à 0.01 eV/Å. Nous avons ensuite fait varier la taille des supercellules, en effectuant une relaxation atomique à chaque étape, jusqu'à atteindre le minimum de l'énergie de l'état fondamental.

Une fois les supercellules optimisées, nous avons calculé, avec Wien2k, les propriétés électroniques de l'état fondamental du système. Des optimisations de volume effectuées pour les alliages d'Heusler Co₂MnSi, Fe₂VAI et RhNiSi massifs ont été effectuées avec les deux logiciels et les résultats sont résumés dans le tableau 5.2. Devant la similarité des valeurs des paramètres de maille calculées avec les deux logiciels, nous pouvons postuler que l'optimisation de volume et la relaxation des positions atomiques effectuées avec VASP auraient donné des résultats similaires avec WIEN2k. L'erreur sur les paramètres de maille entre les deux logiciels reste comparativement très faible devant l'erreur entre les paramètres calculés et les paramètres mesurés expérimentalement.

	a_0 WIEN2k (Å)	a_0 VASP (Å)	a_0 exp (Å)
Co ₂ MnSi	5.631	5.630	5.654 [8]
Fe ₂ VAI	5.702	5.692	5.766 [301]
RhNiSi	5.614	5.620	—

TABLE 5.2 – Paramètre de maille a_0 des alliages d'Heusler Co₂MnSi, Fe₂VAI et RhNiSi, calculé avec les logiciels WIEN2k et VASP, ainsi que mesuré expérimentalement (exp).

Les calculs WIEN2k ont naturellement aussi été effectués avec la fonctionnelle GGA PBE : La première zone de Brillouin a été échantillonnée, après des tests de convergence, avec 1500 vecteurs de Bloch \vec{k} et la valeur de RK_{max} a été fixée à 7. Le rayon des sphères atomiques a , quant à lui, été fixé à 2.00 u.a. et nous avons imposé une convergence sur l'énergie et sur la charge de respectivement 1.0×10^{-4} Ry et de 1.0×10^{-3} a.u. Une fois la structure électronique calculée avec WIEN2k, nous avons vérifié et constaté que les forces s'exerçant sur les atomes étaient faibles (inférieures ou égales à $\approx 1\text{mRy/a.u.}$). Cette dernière vérification corrobore l'idée que les structures relaxées et optimisées avec VASP le sont aussi avec WIEN2k. La valeur de la largeur des bandes interdites que nous donnerons dans les prochains chapitres ne sera pas extraite des diagrammes de bandes compliqués des supercellules. Nous l'estimerons plutôt à partir de la densité d'états, en considérant que cette dernière est nulle lorsqu'elle est inférieure à 1×10^{-2} états par eV, pour un élargissement Gaussien faible (1×10^{-5}).

Le nombre de bi-couches (001) de chaque alliage d'Heusler (Co₂/MnSi ; Fe₂/VAI, Rh/NiSi) constituant les supercellules a été augmenté jusqu'à ce que les valeurs des moments magnétiques atomiques, les distances inter-atomiques et les densités d'états soient proches, au centre des couches de chaque alliage, de celles calculées pour les matériaux massifs. Nous avons trouvé que, pour des supercellules comprenant 6 bicouches de Co₂MnSi suivies de 6 bicouches de l'alliage d'Heusler non-magnétique, ces conditions étaient respectées : dans chacune des superstructures de la partie III, l'effet des interfaces est presque inexistant après quatre plans atomiques, pour les deux alliages. Nous avons donc fixé, pour tout le chapitre, le nombre de bi-couches par type d'Heusler à 6, soit 24 plans atomiques en tout, empilés selon l'axe [001] comme représenté sur la figure 5.4. Le centre des couches de chaque alliage ne présentant que peu d'intérêt, **nous nous focaliserons par la suite sur les phénomènes physiques se produisant proches des diverses interfaces**². Toutes les supercellules étudiées sont stœchiométriques et nous permettent d'étudier à chaque fois deux interfaces : Fe₂/MnSi et VAI/Co₂ pour la superstructure constituée d'alliages full-Heusler ; Rh/MnSi et NiSi/Co₂ pour la superstructure fabriquée à partir des alliages RhNiSi et Co₂MnSi. Ces diverses interfaces sont "parfaites" dans le sens où elles préservent la continuité de la structure cristalline.

2. Les densités d'états des paires de plans atomiques successifs de l'ensemble des multicouches étudiées dans cette thèse sont disponibles dans l'annexe C.

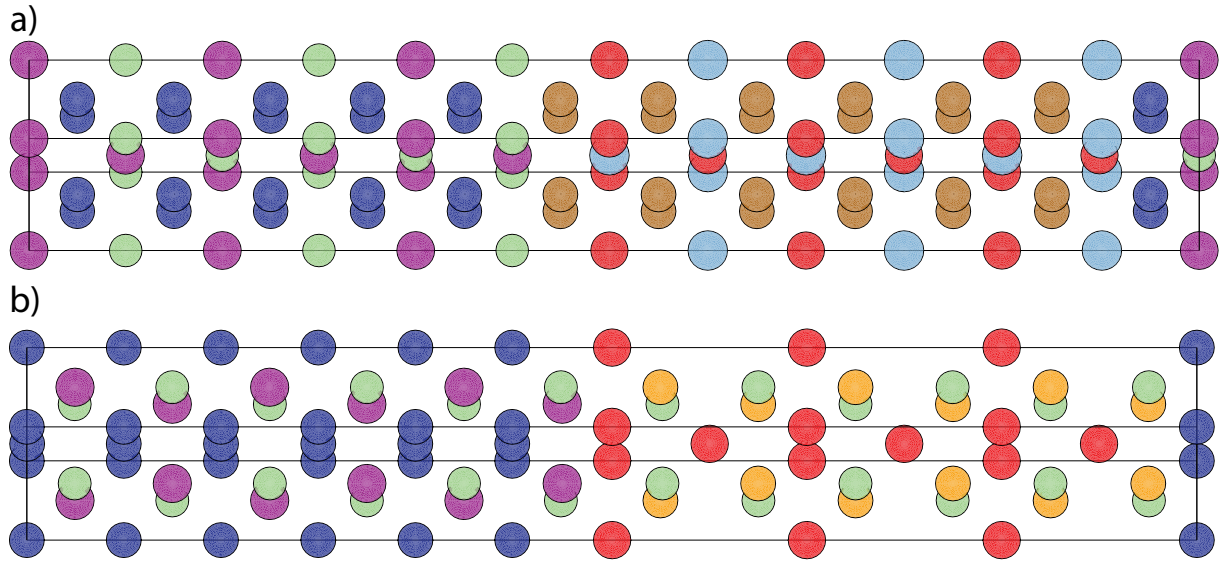


FIGURE 5.4 – Structure atomique des supercellules a) Co₂MnSi/Fe₂VAl (Co en bleu, Mn en violet, Si en vert, Fe en moutarde, V en rouge et Al en bleu clair) et b) Co₂MnSi/RhNiSi (Co en bleu, Mn en violet, Si en vert, Rh en rouge et Ni en jaune).

5.4 La supercellule Fe₂VAl/Co₂MnSi

Cette sous-section est consacrée à l'analyse des résultats obtenus pour l'hétérostructure Fe₂VAl/Co₂MnSi(001). Après avoir examiné les distances inter-atomiques dans la supercellule, nous étudierons les variations de structure électronique induites par les interfaces. Nous nous intéresserons ensuite aux variations des propriétés magnétiques de l'alliage Co₂MnSi dues à la proximité de l'alliage d'Heusler métallique non-magnétique Fe₂VAl.

5.4.1 Distances entre plans atomiques

Les distances entre plans atomiques successifs de la supercellule Co₂MnSi/Fe₂VAl sont représentées sur la figure 5.5.

Nous pouvons constater qu'au centre de chaque couche, les distances entre plans des alliages sont proches de celles calculées pour les matériaux massifs Co₂MnSi et Fe₂VAl. Aux interfaces, par contre, des écarts plus importants par rapport à ces valeurs existent. L'interface Fe₂/MnSi présente de plus petites variations des distances entre plans atomiques que l'interface Co₂/VAl.

5.4.2 Structure électronique

Les courbes de densité d'états par couche atomique des deux premiers plans de part et d'autre de l'interface **MnSi/Fe₂** sont représentées dans la figure 5.6.a. Nous pouvons voir que les plans atomiques qui ne sont pas situés directement au contact de l'interface ont des densités d'états proches de celles qu'ils auraient dans le matériau massif : la DOS du plan Co₂ dans la supercellule se superpose presque parfaitement à celle de Co₂ dans Co₂MnSi massif. Nous pouvons tout de même constater une diminution de la largeur de la bande interdite des électrons de spin minoritaire. Concernant le plan de VAl le plus proche de l'interface, sa densité d'états est (à un décalage énergétique et à quelques pics près) la même que celle qu'il aurait dans le Fe₂VAl massif.

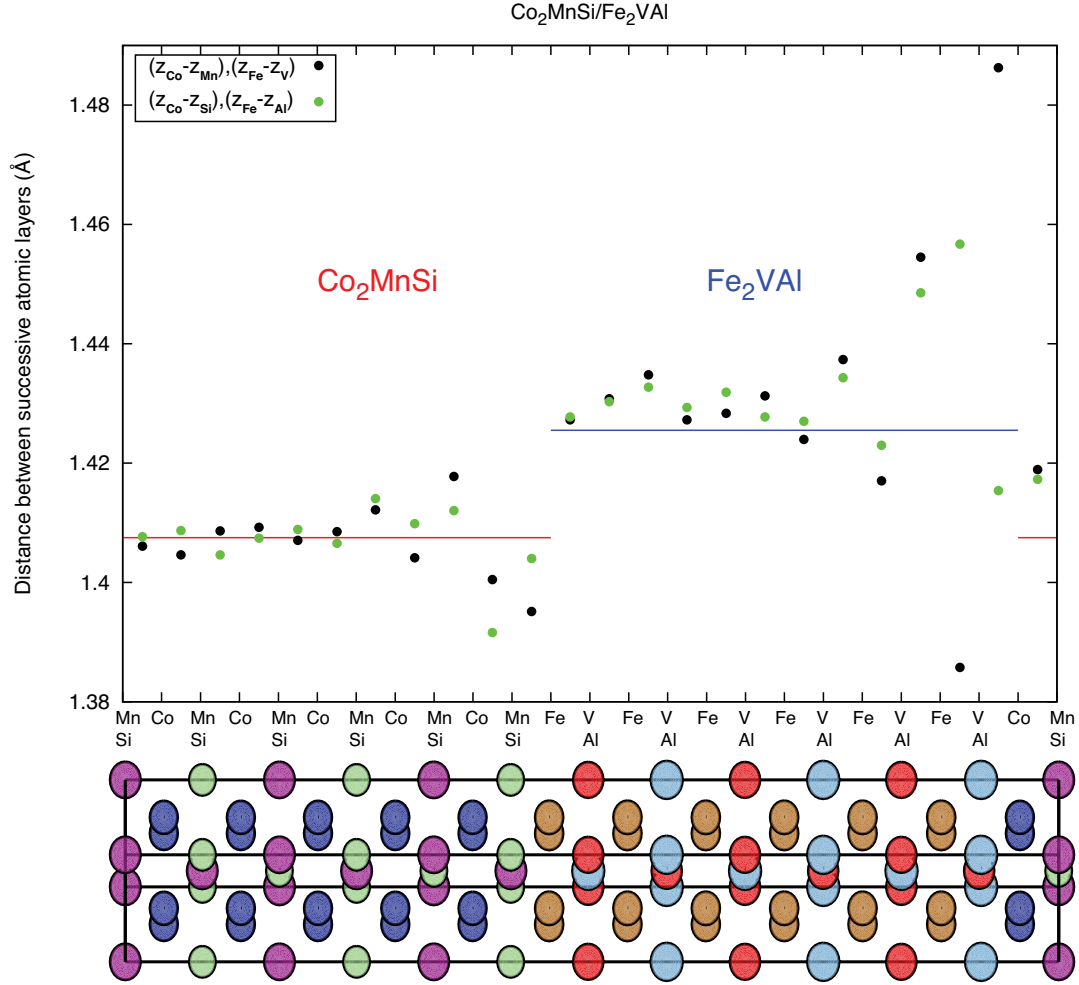


FIGURE 5.5 – Distances entre plans atomique successifs des couches de Co_2MnSi et de Fe_2VAl de la supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$. Les distances $(z_{\text{Fe}}-z_{\text{Mn}})$, $(z_{\text{Fe}}-z_{\text{Si}})$, $(z_{\text{Co}}-z_{\text{V}})$ et $(z_{\text{Co}}-z_{\text{Al}})$ sont également représentées aux interfaces. Les traits continus représentent les valeurs des distances entre plans atomiques dans les matériaux massifs Co_2MnSi et Fe_2VAl . La structure atomique correspondante est rappelée : les atomes de Co sont en bleu, les Mn en violet, les Si en vert, les Fe en moutarde, les V en rouge et les Al en bleu clair.

La structure électronique du plan de MnSi d'interface est peu affectée par la présence du fer (comme nous pouvons le voir sur le graphe 5.6.a). Par contre, celle du plan de Fe_2 est largement influencée par la présence de l'interface avec l'alliage d'Heusler demi-métallique. Ce plan devient en effet magnétique, avec entre autres l'apparition de nombreux états électroniques autour du niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire. La densité d'états des électrons de spin minoritaire des atomes de Fe d'interface est par contre presque inchangée. Il en résulte que le plan de Fe_2 de l'interface entre ces deux alliages d'Heusler possède une très grande polarisation en spin de 98.07% au niveau de Fermi, ce qui est grandement souhaitable pour obtenir expérimentalement une grande GMR.

Les courbes de densité d'états par couches atomique des deux premiers plans de part et d'autre de l'**interface VAl/Co₂** sont représentées sur la figure 5.6.b. Pour cette interface, les couches atomiques appartenant à l'alliage Co_2MnSi ne sont presque pas influencées par la proximité de Fe_2VAl : la DOS du plan MnSi est identique à celle de Co_2MnSi massif. Concernant le plan de Co, la DOS des électrons de spin majoritaire est légèrement modifiée, avec la disparition de quelques pics sur la gamme d'énergie se situant entre -1 et -4 eV. La densité d'états des électrons de spin

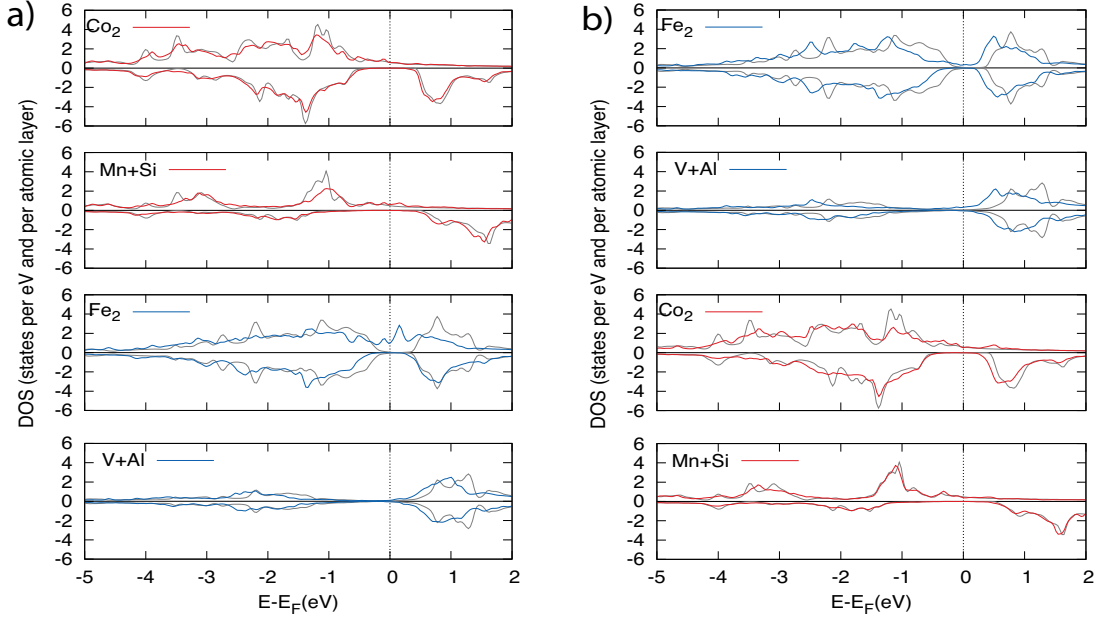


FIGURE 5.6 – Densité d'états de : a) l'interface MnSi/Fe₂ par plan atomique et de b) l'interface VAl/Co₂ par plan atomique. Pour chaque graphe, la densité d'états correspondante, du matériau massif est représentée en gris.

minoritaire est elle aussi presque inchangée ; nous pouvons, comme dans l'interface précédente, noter une diminution de la largeur de la bande interdite pour ces électrons dans cette couche.

L'alliage d'Heusler métallique Fe₂VAl, devient magnétique à l'interface. Nous pouvons voir, pour la couche VAl, qu'une asymétrie se crée entre les électrons de spin majoritaire et minoritaire. Encore une fois, l'interface est polarisée en spin, mais plus faiblement que précédemment, avec une valeur de la polarisation en spin au niveau de Fermi de seulement 68.7% pour le plan VAl. Cette asymétrie entre électrons de spin majoritaire et minoritaire est encore visible sur la couche de Fe. Cette couche possède même une plus grande valeur de la polarisation en spin au niveau de Fermi (93.9%) que la couche de VAl directement au contact de l'électrode magnétique.

5.4.3 Moments magnétiques

Les moments magnétiques de spin de toutes les espèces chimiques de la supercellule Fe₂VAl/Co₂MnSi sont représentés en fonction de la coordonnée z du plan atomique (001) contenant ces atomes, sur la figure 5.7. Aussi bien pour le demi-métal que pour le métal non-magnétique, les moments magnétiques atomiques retrouvent des valeurs très proches de celles du matériau massif, dès lors que les atomes sont situés à plus d'un plan atomique de l'une des deux interfaces : les alliages Co₂MnSi et Fe₂VAl sont respectivement magnétique avec une aimantation de $5\mu_B/\text{f.u.}$ et non magnétique aux centres des couches du super-réseau. Aucune couche atomique de l'alliage Co₂MnSi n'est ici démagnétisée, alors que l'existence handicapante d'une couche magnétique morte est parfois observée dans certaines vannes de spin [299].

A l'interface MnSi/Fe₂, le plan de Fe₂ s'aimante légèrement, comme nous l'avons précédemment vu sur sa courbe de densité d'états et atteint un moment magnétique de $0.147 \mu_B$ par atome. Le moment magnétique des atomes de Mn décroît légèrement de $\approx 9\%$ par rapport à sa valeur dans Co₂MnSi massif. A l'interface Co₂/VAl, le caractère magnétique des atomes de vanadium et d'aluminium est négligeable ($< 0.05 \mu_B$). Le moment magnétique de spin des atomes de Co décroît légèrement à l'interface, passant de 1.068 à $0.969 \mu_B$ par atome.

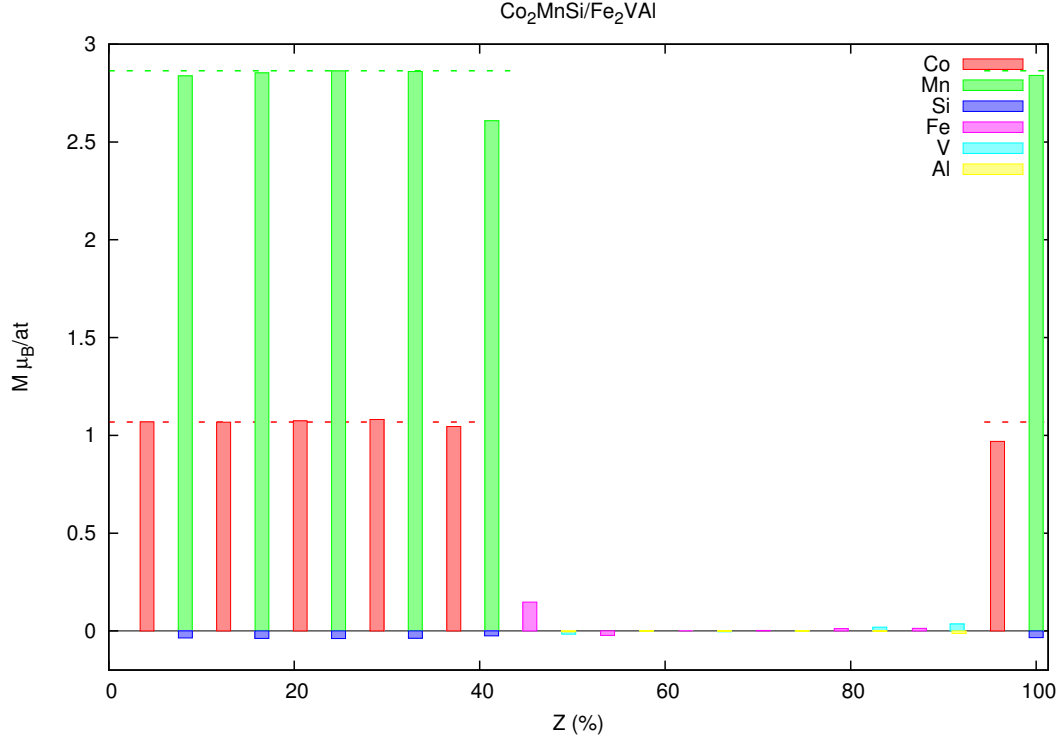


FIGURE 5.7 – Moments magnétiques de spin par espèce chimique, en fonction de z (%) de la supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$. Les traits discontinus représentent les valeurs des moments atomiques dans le matériau massif Co_2MnSi , pour les atomes de Co et de Mn.

5.4.4 Discussion

Nous pouvons expliquer le comportement de chacune de ces interfaces en postulant que localement, elles se comportent comme un nouvel alliage d'Heusler, dont la composition chimique est celle de l'interface : cela revient à considérer que l'**interface MnSi/Fe₂** a une structure électronique proche de celle de l'alliage full-Heusler Fe_2MnSi . Partant de ce postulat, nous avons tracé, sur la figure 5.8, la densité d'états des deux alliages d'Heusler Fe_2MnSi (figure 5.8.a) et Co_2VAl (figure 5.8.b) correspondant aux interfaces MnSi/Fe₂ et Co₂/VAl. Ces deux alliages se sont révélés être demi-métalliques. Nous pouvons donc postuler que les deux interfaces de cette supercellule ont une forte polarisation en spin au niveau de Fermi, car l'électrode magnétique Co_2MnSi , mais aussi les alliages d'Heusler intermédiaires Fe_2MnSi et Co_2VAl constitués par ces interfaces, sont tous demi-métalliques.

Afin de mettre en évidence les similitudes entre les interfaces et les alliages massifs représentatifs de ces interfaces, nous avons tracé, sur les figures 5.8.c et 5.8.d, les densités d'états des deux plans de chaque interface de la supercellule, avec les contributions partielles respectives des alliages massifs d'origine en gris (Co_2MnSi pour MnSi et Co_2 , Fe_2VAl pour Fe₂ et VAl) et les contributions des alliages d'Heusler massifs correspondant à l'interface en pointillé (Fe_2MnSi pour l'interface Fe₂/MnSi sur la figure 5.8.c et Co_2VAl pour l'interface Co₂/VAl sur la figure 5.8.d).

Sur la figure 5.8.c nous pouvons voir que les structures électroniques des électrons de spin minoritaire du plan MnSi sont assez similaires à l'interface, dans l'alliage Co_2MnSi massif (en gris) et dans l'Heusler Fe_2MnSi massif (traits discontinus). Pour les électrons de spin majoritaire de ce même plan, la densité d'états de l'interface est proche de celle de l'alliage Co_2MnSi massif. Pour le plan Fe₂, nous pouvons par contre distinguer clairement des états caractéristiques de l'Heusler d'interface Fe_2MnSi . Les courbes de DOS des électrons de spin majoritaire possèdent

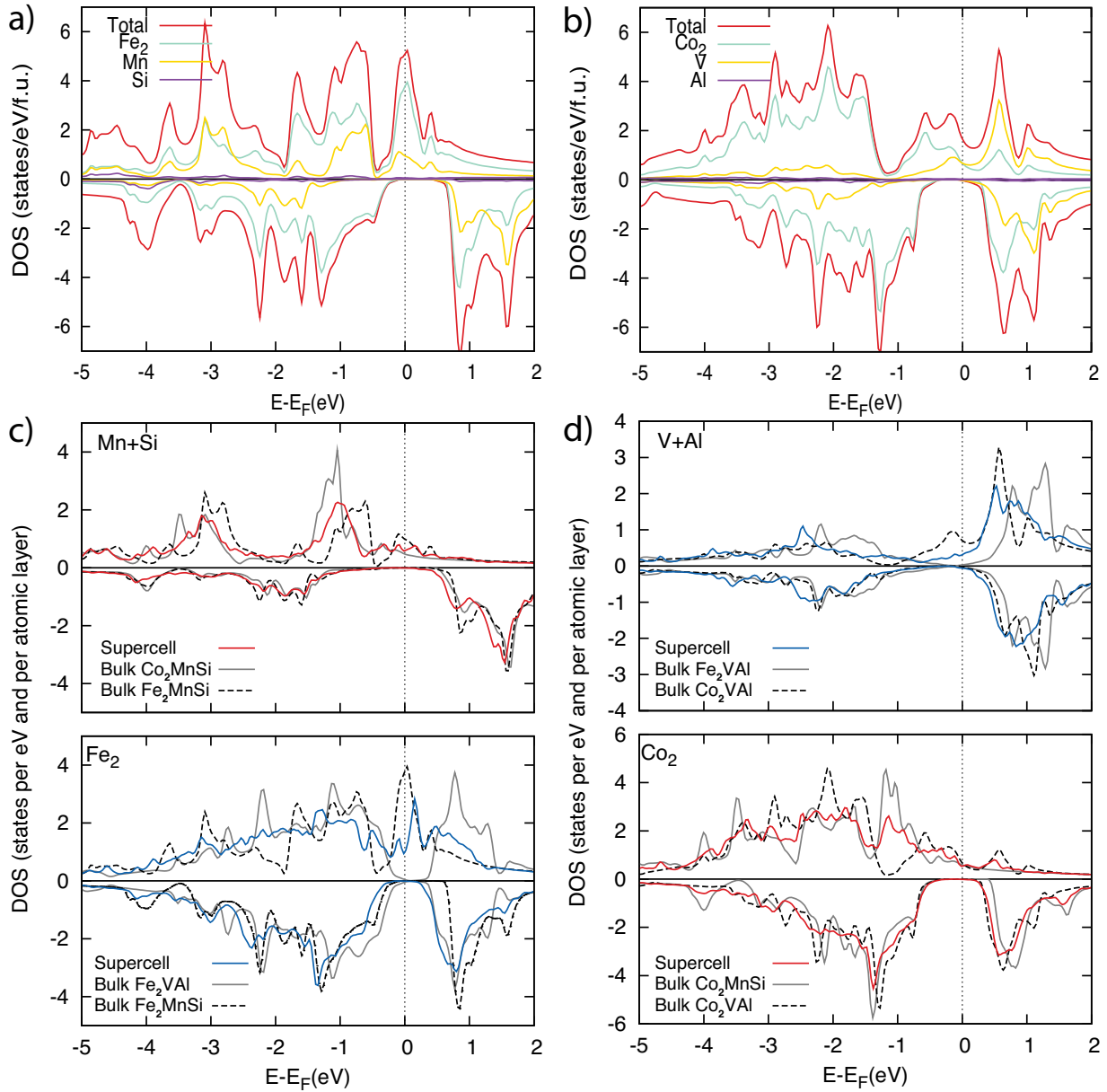


FIGURE 5.8 – Densité d'états de a) l'alliage full-Heusler Fe_2MnSi , b) l'alliage full-Heusler Co_2VAI , c) l'interface Fe_2/MnSi et d) l'interface Co_2/VAI . Sur les graphes c et d, les densités d'états partielles des Heusler massifs d'origine sont tracées en gris (Co_2MnSi pour MnSi et Co_2 , Fe_2VAI pour Fe_2 et VAI). Les DOS partielles de l'alliage d'Heusler massif créé par l'interface sont tracées en pointillé (Fe_2MnSi pour l'interface Fe_2/MnSi sur la figure c et Co_2VAI pour l'interface Co_2/VAI sur la figure d).

pour l'interface, des pics situés juste au dessus du niveau de Fermi qui sont présents sur la DOS de l'Heusler massif Fe_2MnSi et absents de la courbe de DOS de l'Heusler massif Fe_2VAI .

Pour l'**interface Co_2/VAI** , la DOS des électrons de spin minoritaire du plan de cobalt ressemble à la fois à celle de Co_2MnSi massif et à celle de Co_2VAI massif. Nous pouvons remarquer que la bande interdite des électrons de spin minoritaire de l'interface se superpose presque parfaitement à celle de Co_2VAI . Pour les électrons de spin majoritaire, certains pics caractéristiques

de Co_2MnSi sont présents (le pic à -1 eV par exemple est présent à l'interface et dans Co_2MnSi massif, mais pas dans Co_2VAl) tout comme certains pics de Co_2VAl (comme celui situé 0.5 eV au dessus du niveau de Fermi). Pour le plan de VAl, l'influence de l'alliage d'Heusler d'interface massif Co_2VAl est aussi visible : la pente de la courbe de DOS des électrons de spin majoritaire et minoritaire de l'interface, entre 0.4 et 0.7 eV, ressemble par exemple fortement à celle de l'alliage d'Heusler d'interface.

En regardant les densités d'états tracées sur les figures 5.8.c et 5.8.d, nous pouvons comprendre pourquoi plus d'états de spin majoritaire sont présents à l'interface MnSi/Fe_2 qu'à l'interface Co_2/VAl . La DOS au niveau de Fermi de l'interface dépend de celle des deux alliages de part et d'autre de l'interface, mais également, comme nous l'avons vu, du troisième alliage d'Heusler constitué par cette interface. La densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire de l'alliage Fe_2MnSi étant supérieure à celle de l'alliage Co_2VAl , il est par conséquent cohérent que plus d'états de spin majoritaire soient présents à l'interface MnSi/Fe_2 .

Il est donc primordial dans ces supercellules tout-Heusler, de choisir une combinaison d'alliages telle que l'alliage d'Heusler créé à l'interface est aussi demi-métallique, afin de conserver la demi-métallicité à l'interface. Cette conclusion a déjà été énoncée par Chadov *et al.* dans l'article [119] (résumé dans la section 6.1 de cette thèse) pour des interfaces tout-Heusler entre un semi-conducteur et un métal ferromagnétique. Nous la vérifions ici pour des interfaces tout-Heusler entièrement métalliques. Cette méthode, qui consiste à utiliser l'alliage d'Heusler massif créé par l'interface, pour analyser et prédire les propriétés de l'interface sera donc utilisée tout au long des deux prochains chapitres afin d'en tester la validité.

Nous pouvons également analyser les variations de distances entre plans atomiques présentées sur la figure 5.5. En regardant les distances interatomiques des alliages d'Heusler créés par l'interface, nous pouvons postuler que la distance d entre plans atomiques varie légèrement moins pour l'interface Fe_2/MnSi que pour l'interface Co_2/VAl car le paramètre de maille de l'Heusler intermédiaire Fe_2MnSi est plus proche des paramètres de maille calculés pour les deux alliages Co_2MnSi ($d(\text{Co}_2\text{MnSi}) = 1.408 \text{ \AA}$) et Fe_2VAl ($d(\text{Fe}_2\text{VAl}) = 1.422 \text{ \AA}$) : l'alliage d'Heusler Fe_2MnSi , caractéristique de l'interface Fe_2/MnSi a en effet une distance entre plans atomiques $d(\text{Fe}_2\text{MnSi}) = 1.399 \text{ \AA}$ alors que l'Heusler Co_2VAl (caractéristique de l'interface Co_2/VAl) a une distance entre plans atomiques $d(\text{Co}_2\text{VAl}) = 1.435 \text{ \AA}$. Nous préconisons donc, lors du choix des alliages d'Heusler composant une vanne de spin tout Heusler, de non-seulement regarder judicieusement les propriétés électroniques des alliages d'Heusler créés par les interfaces, mais aussi leurs paramètres de maille afin que la transition structurale entre les deux alliages de la multicouche soit la plus douce possible.

Afin d'interpréter les variations de moment magnétique résultant de la présence des interfaces entre les deux alliages, nous allons encore une fois utiliser l'alliage d'Heusler créé par l'interface comme point de repère. Les moments magnétiques aux deux interfaces, ainsi que ceux des alliages Co_2MnSi , Fe_2VAl , Fe_2MnSi et Co_2VAl ont donc été renseignés dans le tableau 5.3.

Nous pouvons nous apercevoir, en regardant le tableau 5.3, que pour l'**interface Fe_2/MnSi** les moments magnétiques des atomes à l'interface sont proches de la valeur moyenne (M^{mean}) de ceux calculés pour l'alliage massif d'origine (Co_2MnSi ou Fe_2VAl) et pour l'alliage d'interface massif Fe_2MnSi . Par exemple, le moment magnétique des atomes de Mn ($2.609 \mu_B$) du plan MnSi de l'interface MnSi/Fe_2 (donc directement au contact d'un plan de Fe_2 et d'un plan de Co_2) est proche de la valeur moyenne ($2.638 \mu_B$) calculée à partir des valeurs obtenues dans Co_2MnSi massif ($2.864 \mu_B$) et Fe_2MnSi massif ($2.411 \mu_B$). Nous pouvons réitérer cette analyse pour les atomes de silicium, dont le moment magnétique à l'interface vaut $-0.025 \mu_B$ alors que la valeur moyenne vaut $-0.028 \mu_B$ ou pour les atome de Fe ($M_{\text{Fe}}^{\text{mean}} = 0.1345 \mu_B$ et $M_{\text{Fe}}^{\text{Inter}} = 0.147 \mu_B$). Cette succincte analyse ne peut cependant pas s'appliquer aussi bien à l'**interface Co_2/VAl** . Dans ce second cas, le comportement magnétique est en effet plus complexe.

Interface MnSi/Fe ₂					
M (μ_B/at)	Bulk Co ₂ MnSi	Bulk Fe ₂ VAl	Bulk Fe ₂ MnSi	M^{mean}	Interface
Fe	–	0.0	0.269	0.135	0.147
Mn	2.864	–	2.411	2.638	2.609
Si	-0.039	–	-0.016	-0.027	-0.025
Interface Co ₂ /VAl					
M (μ_B/at)	Bulk Co ₂ MnSi	Bulk Fe ₂ VAl	Bulk Co ₂ VAl	M^{mean}	Interface
Co	1.068	–	0.927	0.997	0.969
V	–	0.0	0.226	0.013	0.0352
Al	–	0.0	-0.015	-0.0075	-0.013

TABLE 5.3 – Moment magnétique de spin par espèce chimique, au voisinage des deux interfaces, et dans les alliages full-Heusler massifs Co₂MnSi, Fe₂VAl, Fe₂MnSi et Co₂VAl. Pour chaque espèce chimique, la valeur moyenne M^{mean} entre le moment magnétique de l’alliage d’Heusler massif d’origine et de l’alliage d’Heusler massif d’interface est indiquée.

5.4.5 Bilan

Nous avons donc vu qu’une vanne de spin Co₂MnSi/Fe₂VAl constituée uniquement à partir d’alliages full-Heusler, et présentant des interfaces du type MnSi/Fe₂, est une excellente candidate pour présenter de grandes valeurs de GMR. Les deux alliages de l’hétérostructure présentent en effet un faible désaccord paramétrique, une similarité de structure de bandes pour les électrons du métal non magnétique et les électrons de spin majoritaire du demi-métal. En étudiant l’interface, nous avons non seulement pu constater que les variations de distance inter-atomique à l’interface MnSi/Fe₂ étaient faibles, mais aussi que cette interface gardait la demi-métallicité de l’électrode. Les propriétés magnétiques du demi-métal Co₂MnSi ne sont que très peu affectées par le contact avec l’Heusler non-magnétique (retour aux propriétés du matériau massif, une fois passé le premier plan atomique après l’interface), évitant la présence de couches magnétiques mortes handicapantes et qui ont été remarquées expérimentalement pour d’autres interfaces [299]. Les énergies de formation des alliages d’Heusler magnétique, non-magnétique et de ceux créés à l’interface renseignées par la base de données sont, de plus, favorables à la croissance de ces alliages.

Ce type de structures a été expérimentalement réalisé en 2011 [298] et la faible valeur de la GMR alors trouvée pourrait être attribuée à la présence de désordre chimique dans l’électrode de Co₂MnSi, conformément à l’étude réalisée dans le chapitre 3, mais aussi potentiellement à du désordre chimique à l’interface, ce que nous étudierons, pour l’interface Fe₂/MnSi dans le chapitre 7. Il se pourrait aussi que les échantillons synthétisés par ces auteurs ne comportent que des interfaces Co₂/VAl.

La grille d’interprétation mise en place dans cette section pour décrire les variations de propriétés physiques résultant de la présence des interfaces sera utilisée tout au long du chapitre pour interpréter les caractéristiques électroniques et magnétiques des interfaces entre alliages d’Heusler magnétiques et non-magnétiques. Des comparaisons avec les alliages d’Heusler massifs créés par les diverses interfaces seront systématiquement effectuées afin de tester la validité prédictive de cette approche.

5.5 La supercellule RhNiSi/Co₂MnSi

Nous nous intéressons, dans cette courte section, aux résultats sur la supercellule constituée de la juxtaposition de l’alliage half-Heusler métallique non-magnétique RhNiSi et du full-Heusler

semi-métallique Co_2MnSi , représentée sur la figure 5.4.b. Dans cette supercellule, deux interfaces aux structures cristallines différentes seront présentes, la première est du type half-Heusler : MnSi/Rh et la seconde est du type full-Heusler Co_2/NiSi . Nous rappelons que la structure cristalline d'un alliage half-Heusler XYZ équivaut à celle d'un full-Heusler X_2YZ , où un atome de site X sur deux est remplacé par une lacune (voir section 1.2).

a) Distances entre plans atomiques

Les distances entre plans atomiques sont représentées sur la figure 5.9. Ces distances sont repérées soit par rapport aux plans atomiques de Rh soit par rapport au barycentre des plans atomiques de Co.

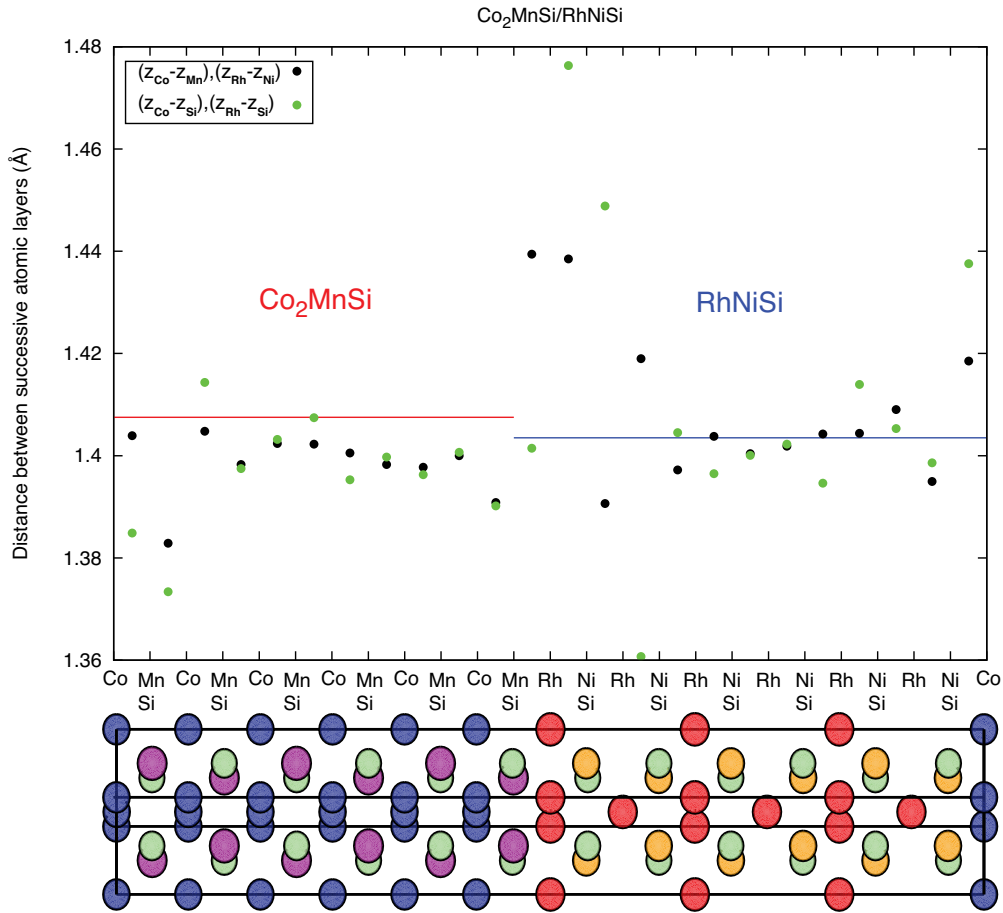


FIGURE 5.9 – Distances entre plans atomiques successifs des couches Co_2MnSi et RhNiSi de la supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{RhNiSi}$. Les distances $(z_{\text{Rh}}-z_{\text{Mn}})$ et $(z_{\text{Co}}-z_{\text{Ni}})$ sont également représentées aux interfaces. Les traits continus représentent les valeurs des distances entre plans atomiques dans les matériaux massifs Co_2MnSi et RhNiSi . La différence entre les coordonnées z des atomes de Co d'un même plan atomique est faible (inférieures à 0.05%). La structure atomique correspondante est représentée ; les atomes de Co sont en bleu, les Mn en violet, les Si en vert, les Rh en rouge et les Ni en orange.

Nous pouvons premièrement constater que, même si les deux alliages d'Heusler présents dans cette hétérostructure ont un désaccord paramétrique plus faible que pour les deux alliages de la supercellule $\text{Fe}_2\text{VAl}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ étudiée précédemment, de plus grandes variations de distance entre plans atomiques sont visibles sur la figure 5.9. Le changement de structure cristalline entre half et full-Heusler est vraisemblablement en partie responsable de ces plus grandes variations.

Si nous regardons les propriétés structurales des deux alliages d'Heusler générés par l'interface, nous pouvons voir que la distance entre plans atomiques (calculée par DFT) du half-Heusler RhMnSi est de 1.428 Å ; l'énergie de l'état fondamental du full-Heusler Co₂NiSi, généré par l'interface Co₂/NiSi, est minimale lorsque sa maille élémentaire est tétragonale, avec une distance inter-atomique dans le plan de 1.257 Å et une distance inter-atomique hors-plan de 1.702 Å. Ce résultat issu de nos calculs est confirmé par la base de données [284]. Les variations de paramètre de maille par rapport aux alliages Co₂MnSi et RhNiSi sont donc plus grandes pour le full-Heusler Co₂NiSi que pour le half-Heusler RhMnSi. Pourtant, dans la supercellule, c'est autour de l'interface Rh/MnSi que nous voyons les plus grandes variations de distance interatomique. Nous pouvons donc postuler qu'une interface du type X/YZ est plus néfaste à la périodicité du cristal qu'une interface X₂/YZ, lors du dépôt d'un alliage half-Heusler sur un alliage full-Heusler.

b) Structure électronique

La densité d'états des couches atomiques voisines de l'interface **MnSi/Rh** est représentée sur la figure 5.10.a. Nous pouvons voir que pour la couche atomique de Co₂, qui n'est pas directement en contact avec l'interface, la DOS est assez proche de celle des atomes de Co dans le Co₂MnSi massif. Certains pics sont néanmoins gommés et quelques états électroniques apparaissent au niveau de Fermi, détruisant la demi-métallicité. Cette couche reste néanmoins très fortement polarisée en spin au niveau de Fermi. De l'autre côté de l'interface, la couche atomique NiSi est légèrement plus affectée par la présence de l'interface ; on peut par exemple voir apparaître plus d'états électroniques de spin minoritaire près du niveau de Fermi.

A l'interface, le plan de Rh devient distinctement magnétique et une polarisation en spin au niveau de Fermi de 29.3% apparaît. Le plan de MnSi reste fortement polarisé en spin même si certains états apparaissent dans la bande interdite des électrons de spin minoritaire. Plus généralement, on observe moins de pics dans la courbe de DOS du plan MnSi à l'interface que dans l'alliage de Co₂MnSi massif.

La densité d'états des plans atomiques de l'alliage massif half-Heusler RhMnSi résultant de l'interface MnSi/Rh est aussi tracée en pointillés sur la figure 5.10.a. Cet alliage a bien une bande interdite pour les électrons de spin minoritaire, mais elle n'est pas située au niveau de Fermi. En comparant les densités d'états de l'interface, des alliages full-Heusler Co₂MnSi et half-Heusler RhMnSi, nous pouvons remarquer que le plan MnSi d'interface a une structure électronique plus proche de celle d'un plan MnSi de l'alliage Co₂MnSi massif que de l'alliage RhMnSi massif. La contribution de l'alliage d'Heusler résultant de l'interface est ici moins importante que dans la précédente vanne de spin étudiée : seuls quelques états de spin minoritaire apparaissent dans la bande interdite. Pour les atomes de Rh par contre, l'influence de l'interface est plus forte et nous pouvons voir que la densité d'états se rapproche de celle des atomes de Rh de RhMnSi massif : ces atomes deviennent magnétiques et le pic de DOS à -0.3 eV pour les électrons de spin minoritaire de l'alliage RhNiSi disparaît sur la DOS de l'interface. La densité d'états des électrons de spin minoritaire ressemble plus, dans cette gamme d'énergie, à la DOS de l'alliage massif d'interface RhMnSi. Il est cependant délicat de trouver des points communs entre les différentes DOS, certains détails de la densité d'états de l'interface ne sont présents sur aucun des deux alliages que nous utilisons pour la comparaison : le pic de DOS à -0.3 eV pour les électrons de spin minoritaire des alliages RhNiSi et RhMnSi n'est pas présent sur la DOS de l'interface.

A l'interface **Co₂/NiSi**, de type full-Heusler (figure 5.10.b), le plan MnSi n'est pas significativement affecté par l'interface. La DOS du plan de Rh est légèrement déformée et nous pouvons remarquer la présence d'un pic proche du niveau de Fermi pour les électrons de spin minoritaire. Pour les atomes de Co à l'interface, la bande interdite des électrons de spin minoritaire est totalement détruite. La densité d'états du plan NiSi est aussi grandement affectée

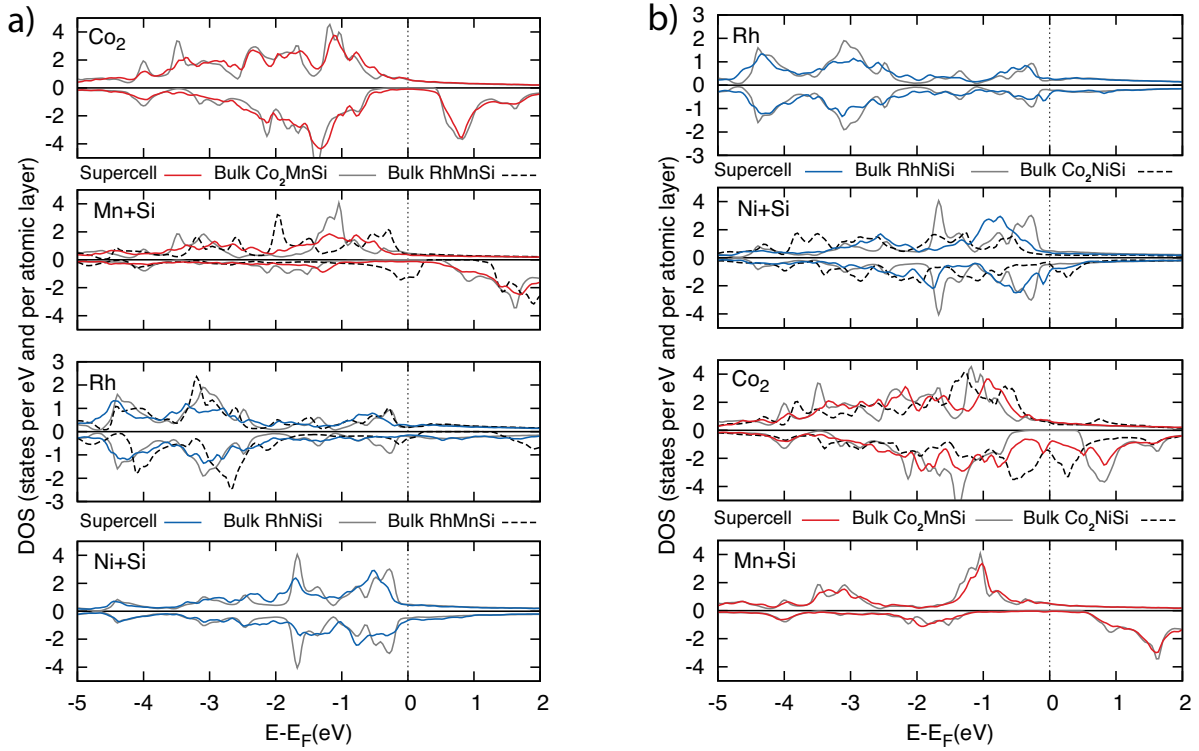


FIGURE 5.10 – Densité d'états pour les couches atomiques voisines de a) l'interface MnSi/Rh et b) l'interface NiSi/Co₂. Les contributions des densités d'états des alliages d'Heusler massifs d'origine sont tracées dans chaque cas en gris (Co₂MnSi pour MnSi et Co₂, RhNiSi pour Rh et NiSi) et les contribution de l'alliage d'Heusler massif d'interface est tracée en pointillés (RhMnSi pour l'interface Rh/MnSi sur la figure a et Co₂NiSi pour l'interface Co₂/NiSi sur la figure b).

par l'interface : ce plan devient magnétique et de nombreux états apparaissent au niveau de Fermi pour les électrons de spin minoritaire. Ces changements de densité d'états peuvent être mis en corrélation avec la densité d'états du full-Heusler Co₂NiSi résultant de l'interface, tracée en pointillés sur la figure 5.10.b. Cet alliage d'Heusler ne possède aucune bande interdite et il y a, au niveau de Fermi, plus d'états de spin minoritaire que de spin majoritaire. Ces comportements électroniques correspondent bien à ceux observés à l'interface Co₂/NiSi. Il est par contre plus délicat de déterminer clairement l'origine des pics de la DOS à l'interface, à partir de ceux des deux alliages nous servant de références.

c) Moments magnétiques

Les moments magnétiques de spin des atomes de la supercellule Co₂MnSi/RhNiSi sont tracés, en fonction de leur coordonnée z , sur la figure 5.11. Dans le cas de cette supercellule composée d'alliages full et half-Heusler, les deux atomes de Co de chaque plan atomique (001) de l'alliage Co₂MnSi ne sont plus équivalents (voir schéma 5.4.b). Deux valeurs de moment magnétique sont donc tracées sur la figure 5.11.

Nous pouvons voir qu'au centre des couches, les valeurs des moments magnétiques de l'alliage demi-métallique et de l'alliage non magnétique sont les mêmes que dans leurs matériaux massifs d'origine. A l'**interface MnSi/Rh**, le moment magnétique des atomes de Mn augmente de 6%, passant de 2.86 à 3.05 μ_B . Toujours près de cette interface, les atomes de Co situés en (0,0, z) et (0.5,0.5, z) (c'est à dire en face d'un atome de Rh, voir schéma 5.4.b) ont un moment magnétique plus élevé que les atomes de Co situés en (0.5,0, z) et (0,0.5, z). Sur cette interface,

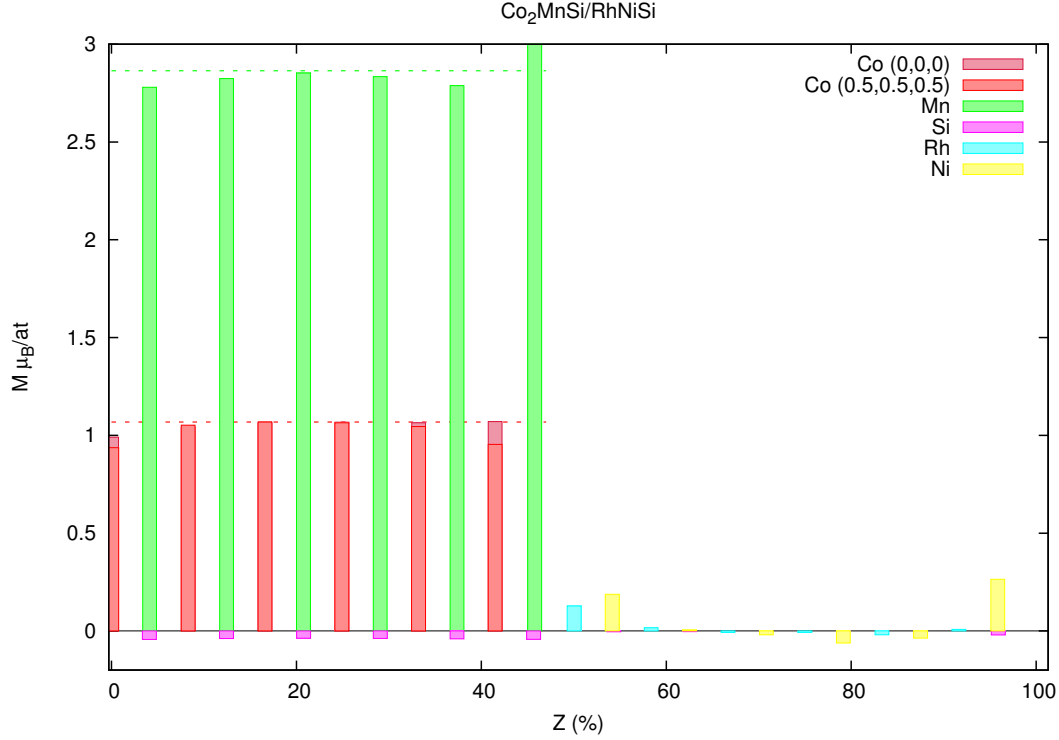


FIGURE 5.11 – Moment magnétique par atome en fonction de sa coordonnée z (%) dans la supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{RhNiSi}$. Les traits discontinus représentent les valeurs des moments magnétiques dans l’alliage massif Co_2MnSi , pour les atomes de Co et de Mn.

les plans atomiques de Rh et de NiSi deviennent légèrement magnétiques. Toutes les valeurs des moments magnétiques des atomes de part et d’autre de l’interface MnSi/Rh sont inscrites dans le tableau 5.4 où elles sont comparées aux valeurs des alliages massifs Co_2MnSi et RhMnSi . Nous pouvons constater que l’interprétation effectuée précédemment et consistant à dire que la valeur du moment magnétique d’un atome à l’interface est la moyenne des moments de cet atome dans son alliage d’Heusler d’origine et dans l’alliage half-Heusler d’interface RhMnSi ne fonctionne pas ici. En regardant la figure 5.11, nous pouvons en effet voir que l’interface MnSi/Rh induit des variations de moment magnétique jusque dans le second plan de RhNiSi. Notre interprétation, qui consiste à considérer seulement les plans premiers voisins de l’interface, n’est donc pas envisageable ici.

Autour de l’interface **NiSi/Co₂**, les atomes de Ni et de Si directement au contact du plan atomique de Co deviennent magnétiques. Le second plan en partant de l’interface, constitué d’atomes de Rh, a un moment magnétique presque nul. Les atomes de Co et de Mn proches de cette interface ont un moment magnétique inférieur à celui des mêmes atomes dans Co_2MnSi massif. En regardant le tableau 5.4, nous pouvons voir que la moyenne des moments magnétiques des atomes dans l’Heusler d’interface Co_2NiSi et dans les alliages massifs d’origine est très proche de la valeur calculée à l’interface pour les atomes de Co, Ni et Si. Pour cette seconde interface de type full-Heusler, nous pouvons donc bien nous appuyer sur l’Heusler créé par l’interface, pour rationaliser la valeur du moment magnétique des atomes de la supercellule.

Interface MnSi/Rh					
M (μ_B /at)	Bulk Co ₂ MnSi	Bulk RhNiSi	Bulk RhMnSi	M ^{mean}	Interface
Rh	–	0.0	-0.021	-0.0105	0.128
Mn	2.864	–	2.932	2.898	3.054
Si	-0.039	0.0	-0.091	-0.065	-0.043
Interface Co ₂ /NiSi					
M (μ_B /at)	Bulk Co ₂ MnSi	Bulk RhNiSi	Bulk Co ₂ NiSi	M ^{mean}	Interface
Co	1.068	–	0.878	0.973	0.991 ; 0.937
Ni	–	0.0	0.555	0.277	0.265
Si	–	0.0	-0.039	-0.0195	-0.0201

TABLE 5.4 – Moment magnétique de spin par atome, au voisinage des deux interfaces, et dans les alliages d’Heusler massifs Co₂MnSi, RhNiSi, RhMnSi et Co₂NiSi. Pour chaque espèce chimique, la valeur moyenne M^{mean} entre les moments magnétiques dans les alliages d’Heusler massifs d’origine et dans l’alliage d’Heusler massif d’interface est indiquée.

d) Bilan

Nous avons pu constater que les deux interfaces étudiées dans cette section présentent bien moins d’intérêt pour l’électronique de spin que celles étudiées en section 5.4. Aucune des deux n’est demi-métallique : l’interface Rh/MnSi reste polarisée en spin, bien que faiblement, mais l’interface Co₂/NiSi a une polarisation en spin de seulement 13.43% pour le plan de Co. De plus, la couche de RhNiSi devient magnétique sur deux plans atomiques lorsque l’interface avec le demi-métal est de type Rh/MnSi.

Nous pouvons aussi remarquer que, dans cette supercellule, l’interprétation des propriétés physiques en termes d’alliages d’Heusler intermédiaire n’a pu être effectuée lorsque l’alliage généré par l’interface était de type half-Heusler. Le changement de maille élémentaire à l’interface complique donc potentiellement la prédiction des propriétés électroniques et magnétiques pour ces hétérostructures.

Chapitre 6

Interfaces entre Co_2MnSi et Heusler semi-conducteurs non-magnétiques

Dans ce second chapitre, consacré aux multicouches tout-Heusler pour l'électronique de spin, nous étudierons des interfaces entre un alliage d'Heusler isolant (ou semi-conducteur) non-magnétique et l'alliage d'Heusler demi-métallique Co_2MnSi .

Des hétérostructures constituées d'un métal ferromagnétique fortement polarisé en spin au niveau de Fermi, idéalement demi-métallique et d'un semi-conducteur ou d'un isolant sont actuellement intensivement étudiées dans le but d'être employées dans des jonctions tunnel magnétiques ou dans des dispositifs d'injection de spin. L'obtention d'une grande magnétorésistance tunnel, ou d'une injection de spin efficace dans un semi-conducteur, est directement reliée à la valeur de la polarisation en spin au niveau de Fermi du matériau magnétique constituant les électrodes. Des alliages d'Heusler demi-métalliques, comme Co_2MnSi ou Co_2CrAl , sont donc régulièrement employés en tant qu'électrodes magnétiques dans ces dispositifs. La demi-métallicité de ces alliages est cependant souvent considérablement réduite à l'interface avec l'isolant ou avec le semi-conducteur. L'optimisation de ces dispositifs passe donc par la recherche d'interfaces entre des demi-métaux et des semi-conducteurs (ou isolants) préservant une forte polarisation en spin au niveau de Fermi. De nombreux mécanismes de dépolarisation découlent, directement ou indirectement, des contraintes mécaniques liées au désaccord paramétrique entre les deux alliages de l'interface [119]. Cependant, même dans le cas où le semi-conducteur et le demi-métal sont choisis pour avoir des paramètres de maille proches, des états d'interface résultant de l'hybridation entre les orbitales atomiques des espèces chimiques des deux matériaux peuvent apparaître. Ces états électroniques participent au transport électronique et sont susceptibles de réduire considérablement la polarisation en spin au niveau de Fermi [111, 113, 304]. De manière analogue aux vannes de spin tout-Heusler, l'idée d'utiliser uniquement des alliages d'Heusler pour fabriquer des hétérostructures entre un demi-métal et un semi-conducteur (isolant) est aussi apparue et devrait permettre de minimiser au maximum les désaccords structuraux à l'interface.

Comme dans le chapitre précédent, nous allons, après un succin rappel des travaux préalablement effectués sur ce thème, étudier des hétérostructures fabriquées à partir de l'alliage Co_2MnSi et d'un Heusler non-magnétique possédant une bande interdite au niveau de Fermi. Ces hétérostructures tout-Heusler pourront apparaître dans des jonctions tunnel magnétiques ou dans des dispositifs d'injection de spin. Ces deux types de dispositifs nécessitent en effet les mêmes caractéristiques électroniques de part et d'autre des interfaces afin d'être efficaces : un faible désaccord paramétrique entre les matériaux et une forte polarisation en spin à l'interface.

6.1 Etat de l'art

La principale contribution de la littérature portant sur des interfaces entre un alliage d'Heusler ferromagnétique et un alliage d'Heusler semi-conducteur est l'article [119] de Chadov *et al.* Dans cet article de 2009, les auteurs décrivent une méthode de création d'interfaces fortement polarisées en spin à partir d'alliages full-Heusler demi-métalliques. Partant d'un alliage d'Heusler demi-métallique (Co_2MnAl est pris comme exemple dans cet article), ils substituent un élément chimique du composé en se basant sur la règle de Slater-Pauling pour choisir l'élément substituant de façon à ce que le composé obtenu soit non-magnétique et semi-conducteur. L'alliage d'Heusler non-magnétique est choisi de manière à ce que l'interface entre les deux alliages d'Heusler forme un troisième Heusler possédant une forte polarisation en spin au niveau de Fermi : dans l'exemple de l'article, les alliages demi-métallique Co_2MnAl et semi-conducteur CoMnVAl sont séparés par les interfaces Co_2/VAl et CoMn/MnAl . Les alliages d'Heusler Co_2VAl et Mn_2CoAl correspondant à ces interfaces sont déjà connus pour être fortement polarisés en spin. Les auteurs justifient ensuite que les interfaces ainsi créées (dans l'exemple de l'article $\text{Co}_2\text{MnAl}/\text{CoMnVAl}$), du fait de leur faible désaccord paramétrique et de leur grande polarisation en spin à l'interface, sont d'excellentes candidates afin d'être réalisées expérimentalement et devraient permettre d'obtenir un taux important d'injection de spin.

6.2 Alliages d'Heusler isolants non-magnétiques massifs et présentation des supercellules

Comme dans le chapitre précédent, les alliages isolants (ou semi-conducteurs) non-magnétiques ont été sélectionnés grâce à la base de donnée [284] afin qu'ils aient le plus petit désaccord paramétrique possible avec l'alliage d'Heusler demi-métallique Co_2MnSi .

Le premier alliage à avoir été choisi est le full-Heusler Fe_2TiSi . Ce composé, récemment mis en avant dans une étude numérique [305] pour son grand coefficient Seebeck, a été épitaxié sur un substrat de $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)$ avec succès en 2014 [306]. Une largeur de bande interdite de 0.4 eV a été mesurée dans ce même article pour cet alliage. Ce résultat est en très bon accord avec les prédictions numériques. Les valeurs numériques et expérimentales du paramètre de maille de ce semi-conducteur sont répertoriées dans le tableau 6.1. Nous pouvons constater que le désaccord paramétrique entre les alliages full-Heusler Co_2MnSi et Fe_2TiSi est extrêmement faible, il est de 1.2% si on se réfère aux valeurs mesurées expérimentalement et inférieur à 1% si l'on considère les valeurs calculées numériquement. La densité d'états que nous avons calculée pour l'alliage Fe_2TiSi , avec la contribution des différents atomes, est tracée sur la figure 6.1.a.

	Paramètre de maille exp (Å)	Paramètre de maille GGA (Å)	Gap (eV)
Co_2MnSi	5.654 [8]	5.631	–
Fe_2TiSi	5.72 [306]	5.68	0.447
CoTiAs	–	5.61	1.292

TABLE 6.1 – Paramètre de maille expérimental (exp) et théorique (GGA) et largeur de bande interdite (Gap) calculée par DFT pour les alliages d'Heusler Co_2MnSi , Fe_2TiSi et CoTiAs . Les résultats numériques sont issus de la base de données [284].

Le second alliage à avoir été choisi est l'alliage half-Heusler CoTiAs . Il n'est pour l'instant pas encore cité dans la littérature mais son énergie de formation (-0.852 eV), renseignée dans la base de donnée [284], est deux fois plus grande que celle de Co_2MnSi (-0.441 eV), ce qui laisse penser qu'il peut être expérimentalement stable. Comme nous pouvons le voir sur le tableau 6.1, son paramètre de maille calculé par DFT est très proche de celui de Co_2MnSi , avec seulement

$\approx 0.4\%$ de désaccord paramétrique entre les deux alliages. Sa largeur de bande interdite est trois fois plus grande que celle de l'alliage Fe_2TiSi et donc du même ordre de grandeur que celle de GaAs (1.424 eV). La densité d'états de l'alliage half-Heusler CoTiAs , que nous avons aussi calculée, est tracée sur la figure 6.1.b.

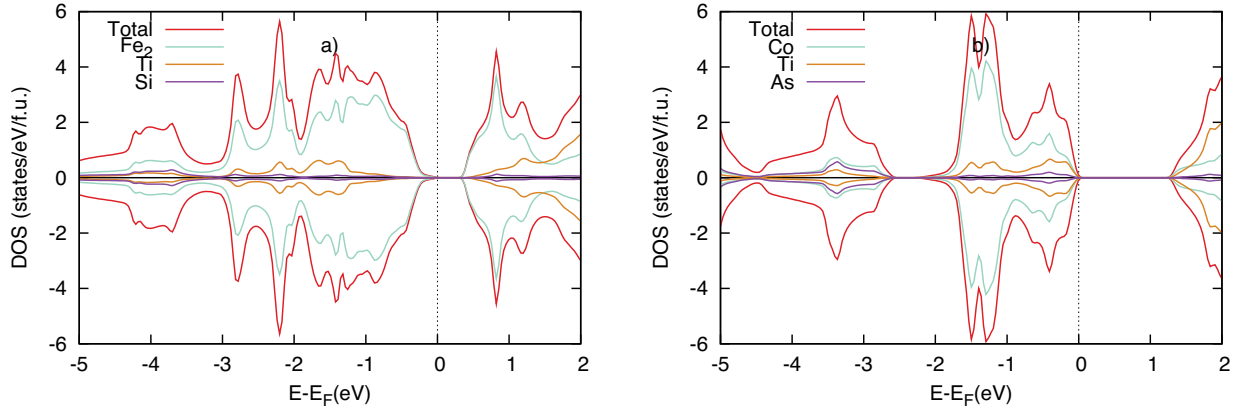


FIGURE 6.1 – Densité d'états de a) l'alliage full-Heusler non-magnétique isolant Fe_2TiSi , b) l'alliage half-Heusler non-magnétique isolant CoTiAs .

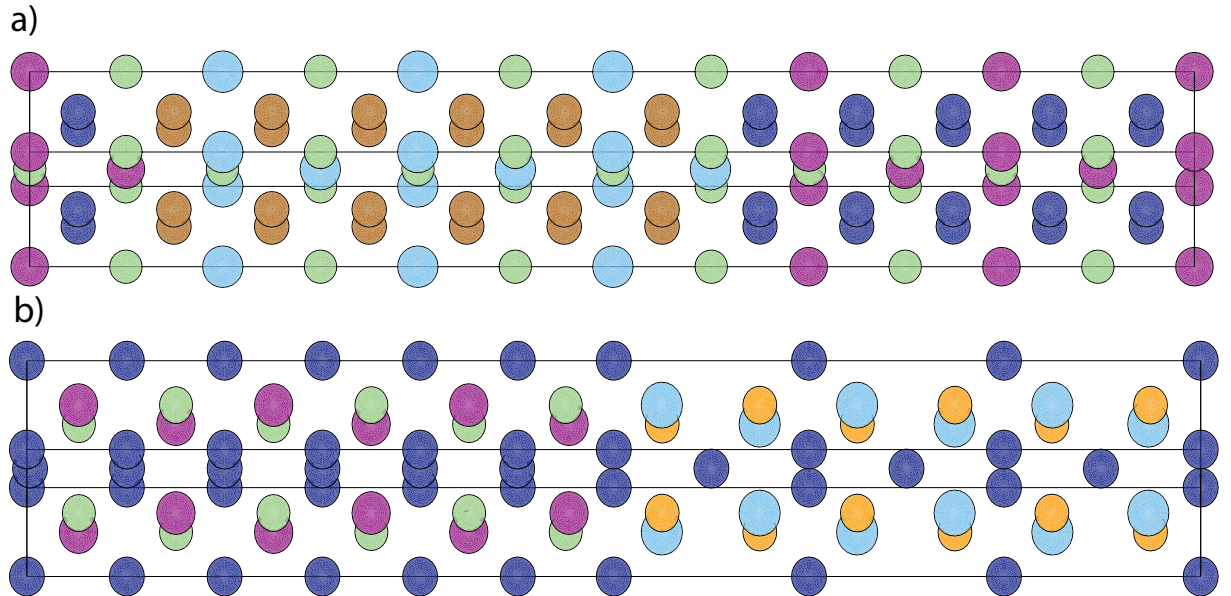


FIGURE 6.2 – Structure atomique des supercellules a) $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$ (Co en bleu foncé, Mn en violet, Si en vert, Fe en moutarde et Ti en bleu clair) et b) $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{CoTiAs}$ (Co en bleu foncé, Mn en violet, Si en vert, Ti en bleu clair et As en orange).

Ces deux alliages paraissent être d'excellents candidats pour la création d'une interface avec l'alliage d'Heusler Co_2MnSi , potentiellement fortement polarisée en spin et avec peu de contraintes mécaniques grâce au faible désaccord paramétrique. La suite de cette section est donc naturellement consacrée à l'étude des phénomènes induits par l'interface entre l'alliage Co_2MnSi et ces deux alliages d'Heusler non-magnétiques isolants.

Les mêmes paramètres et les mêmes procédures de calcul, qui ont été décrits en section 5.3, ont été employés pour les deux supercellules représentées sur la figure 6.2. Encore une fois, chacune des hétérostructures stœchiométriques possède deux interfaces différentes qui seront étudiées en

détails dans la suite de cette section.

6.3 La supercellule $\text{Fe}_2\text{TiSi}/\text{Co}_2\text{MnSi}$

Cette section est consacrée à l'étude des interfaces de la supercellule constituée par la juxtaposition de l'alliage full-Heusler demi-métallique Co_2MnSi et du l'alliage full-Heusler semi-conducteur Fe_2TiSi , dont la structure est représentée sur la figure 6.2.a.

6.3.1 Distances entre plans atomiques

Les distances entre plans atomiques (001) successifs de la supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$ sont représentées sur la figure 6.3. Nous pouvons voir que les distances entre les divers plans atomiques sont globalement moins régulières que dans la structure $\text{Fe}_2\text{VAl}/\text{Co}_2\text{MnSi}$. Les variations les plus notables par rapport au matériau massif ont lieu près de l'interface Co_2/TiSi . Le plan atomique de Co d'interface est en effet séparé du premier plan atomique de Mn par ≈ 1.45 Å, alors que la distance entre plans est de 1.41 et 1.42 Å dans les deux matériaux massifs. La relativement grande variation de la distance inter-plans au voisinage de l'interface Co_2/TiSi est sûrement due au fait que c'est pour l'alliage d'interface Co_2TiSi que cette distance s'écarte le plus des valeurs calculées pour Co_2MnSi et Fe_2TiSi massifs (voir tableau 6.2). Les variations de distance inter-atomique restent cependant globalement assez faibles, généralement inférieures à 1%.

	Co_2MnSi	Fe_2TiSi	Fe_2MnSi	Co_2TiSi
d inter plan (Å)	1.408	1.421	1.399	1.438

TABLE 6.2 – Distance entre plans atomiques (001) calculée pour les alliages massifs Co_2MnSi , Fe_2TiSi , Fe_2MnSi et Co_2TiSi .

6.3.2 Structure électronique

Les courbes de densité d'états des plans atomiques situés autour de l'**interface MnSi/Fe₂** sont tracées sur la figure 6.4.a. Pour cette interface, le plan atomique de Co (séparé de l'interface par un plan de MnSi) a une densité d'états très proche de celle qu'il aurait dans l'alliage Co_2MnSi massif. Nous pouvons toutefois noter que les pics de DOS sont moins abrupts. Pour le plan de TiSi, séparé de l'interface par un plan de Fe₂, les états inoccupés sont similaires à ceux de la bande de conduction du semi-conducteur massif. Les états occupés sont par contre légèrement décalés vers les énergie négatives par rapport aux bandes de valence du cristal de Fe_2TiSi massif et la couche devient légèrement magnétique. La densité d'états du plan atomique de MnSi d'interface est elle aussi très proche de celle calculée dans Co_2MnSi massif ; le pic de DOS à -1 eV des électrons de spin majoritaire est cependant moins prononcé. Les propriétés électroniques du plan atomique de Fe à l'interface sont par contre fortement influencées par la présence du demi-métal : cette couche devient magnétique, avec une polarisation en spin au niveau de Fermi de 100%. La DOS du plan atomique de Fe à l'interface ressemble fortement à celle du fer dans l'alliage massif d'interface Fe_2MnSi (représentée en pointillés sur la figure 6.4.a). Pour cette interface, nous pouvons donc bien corrélérer le comportement électronique de la jonction entre les deux alliages full-Heusler à celui de l'Heusler massif d'interface Fe_2MnSi . Le plan atomique de Fe de l'interface de la supercellule et celui de l'alliage massif de Fe_2MnSi possèdent tous les deux un pic abrupt proche du niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire et un caractère demi-métallique.

Les courbes de densité d'états des plans atomiques situés autour de l'**interface Co₂/TiSi** sont tracées sur la figure 6.4.b. Les propriétés électroniques de l'alliage Co_2MnSi sont globalement peu affectées par l'interface : la couche atomique MnSi a globalement la même densité d'états

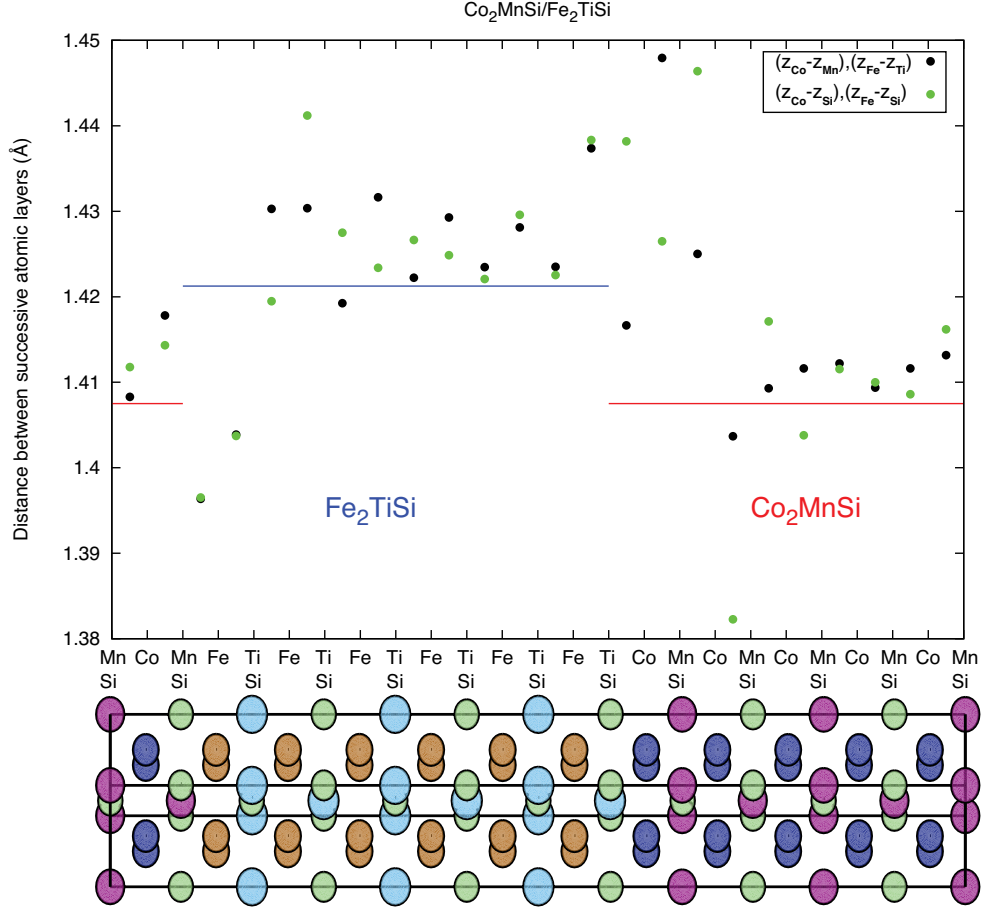


FIGURE 6.3 – Distances entre plans atomiques (001) successifs dans la supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$. Les distances $(z_{\text{Fe}}-z_{\text{Mn}})$ et $(z_{\text{Co}}-z_{\text{Ti}})$ sont également représentées aux interfaces. Les traits continus représentent les valeurs de la distance entre plans atomiques dans les matériaux massifs Co_2MnSi et Fe_2TiSi . Le schéma de la structure correspondante est représentée sur la figure, les atomes de Co sont en bleu foncé, les Mn en violet, les Si en vert, les Fe en moutarde et les Ti en en bleu clair

que dans Co_2MnSi massif. Nous pouvons voir, pour le plan de Co au contact de l'interface, une réduction de la largeur de la bande interdite des électrons de spin minoritaire. Pour les électrons de spin majoritaire de ce plan, la hauteur des pics situés 1 eV en dessous du niveau de Fermi est réduite ; la densité d'états reste cependant qualitativement proche de celle du matériau massif.

Pour le plan de TiSi d'interface, une légère différence de structure électronique entre les fermions de spin majoritaire et ceux de spin minoritaire peut se distinguer. Quelques états électroniques apparaissent dans la bande interdite pour les électrons de spin majoritaire ; il en résulte une fragile demi-métallicité, pour ce plan, la DOS au niveau de Fermi pour ces électrons étant non-nulle mais faible (0.09 états par eV et par couches atomique). L'impact de l'interface est plus visible sur le plan de Fe, qui n'est pourtant pas au contact direct de l'alliage Co_2MnSi . Pour ce plan, un caractère demi-métallique se distingue clairement.

La comparaison avec l'alliage d'Heusler Co_2TiSi créé par l'interface est ici moins évidente. Les atomes de Co de l'interface ont un comportement plus proche de ceux de l'alliage Co_2MnSi que de ceux de l'alliage Co_2TiSi (dont la DOS est tracée sur la figure 6.4) : le minimum de densité d'états des électrons de spin majoritaire situé à 1.5 eV sous le niveau de Fermi pour les atomes de Co de l'alliage Co_2TiSi (courbe en pointillés) n'est par exemple pas visible à l'interface.

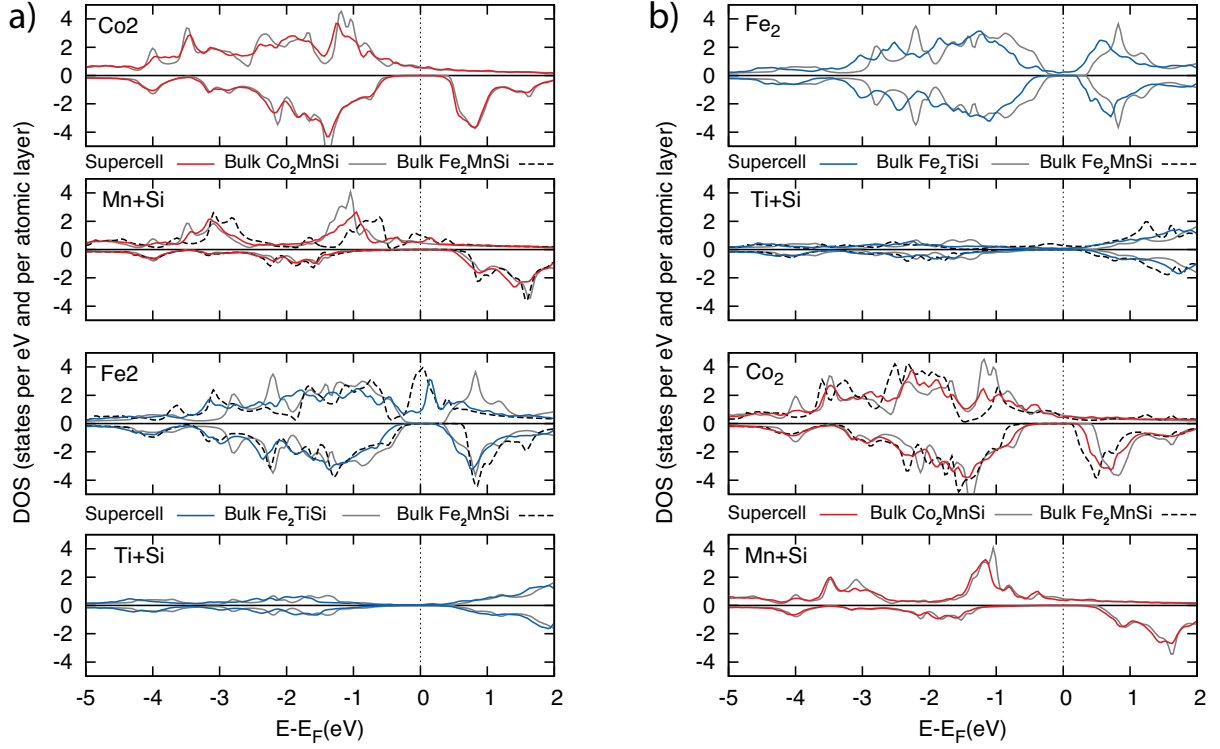


FIGURE 6.4 – Densité d'états pour les couches atomiques voisines de a) l'interface MnSi/Fe₂ et b) l'interface TiSi/Co₂. Les contributions des densités d'états des alliages d'Heusler massifs d'origine sont tracées en gris (Co₂MnSi pour MnSi et Co₂, Fe₂TiSi pour Fe₂ et TiSi). Celles des alliages d'Heusler massifs d'interface sont tracées en pointillés (Fe₂MnSi pour l'interface Fe₂/MnSi et Co₂TiSi pour l'interface Co₂/TiSi).

Concernant le plan de TiSi, les pics présents au dessus du niveau de Fermi pour l'alliage Co₂TiSi massif ne sont pas non plus visibles pour le plan TiSi d'interface.

Décroissance exponentielle de la DOS au niveau de Fermi dans la barrière isolante de Fe₂TiSi

La densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire $n^\uparrow(E_F)$ est représentée sur la figure 6.5 pour chacune des bicouches successives Fe₂/TiSi de l'espaceur non magnétique, en fonction de l'indice de ces bicouches (en fonction de leur localisation dans la barrière). La DOS à E_F des électrons de spin minoritaire n'a pas été représentée, car elle est nulle sur toute la supercellule. Afin d'avoir une idée de la longueur de pénétration des états électroniques dans la barrière de Fe₂TiSi, nous avons réalisé une extrapolation des variations spatiales de la DOS avec la formule suivante :

$$n^\uparrow(E_F)(z) = a \times \exp\left(-\frac{z - z_1}{d_1}\right) + b \times \exp\left(\frac{z - z_2}{d_2}\right) \quad (6.1)$$

où z_1 et z_2 sont les coordonnées des interfaces 1 et 2 délimitant la barrière et z est la coordonnée du milieu des plans atomiques de Fe₂ et de TiSi pour la bicouche considérée. Si on néglige les petites modifications de la distance entre plans atomiques dans la couche de Fe₂TiSi (ce qui est justifié lorsqu'on s'éloigne de l'interface), cette équation peut aussi s'écrire :

$$\text{DOS}(z) = a' \times \exp\left(-n \frac{a_0}{2d_1}\right) + b' \times \exp\left(n \frac{a_0}{2d_2}\right) \quad (6.2)$$

où n est l'indice de la bicouche ($n = 1$ à 6) et $a_0 = 5.68 \text{ \AA}$ est le paramètre de maille de Fe_2TiSi . Pour réaliser l'extrapolation, deux possibilités ont été testées : $d_1 = d_2 = d$ et $d_1 \neq d_2$. Dans le premier cas ($d_1 = d_2 = d$), nous considérons que les décroissances exponentielles aux deux interfaces sont identiques ; cela signifierait que les états au niveau de Fermi qui ont la plus grande extension dans la barrière sont de même symétrie pour les deux interfaces non-équivalentes, qu'il s'agisse d'états de volume de Co_2MnSi , ou d'états d'interface. Dans le second cas, nous choisissons une longueur de décroissance différente pour les deux interfaces ($d_1 \neq d_2$). Ceci signifierait que les états électroniques qui pénètrent le plus profondément dans la barrière n'ont pas la même symétrie aux deux interfaces. Les deux extrapolations que nous avons considérées sont représentées sur la figure 6.5. Pour ne garder que la décroissance des états électroniques caractéristique de l'alliage d'Heusler Fe_2TiSi , les deux points les plus proches des interfaces n'ont pas été pris en compte pour calculer les paramètres de l'extrapolation : ces deux points dépendent en effet fortement des conditions de raccordement des fonctions d'onde aux interfaces (et pas seulement de la longueur caractérisant la décroissance exponentielle).

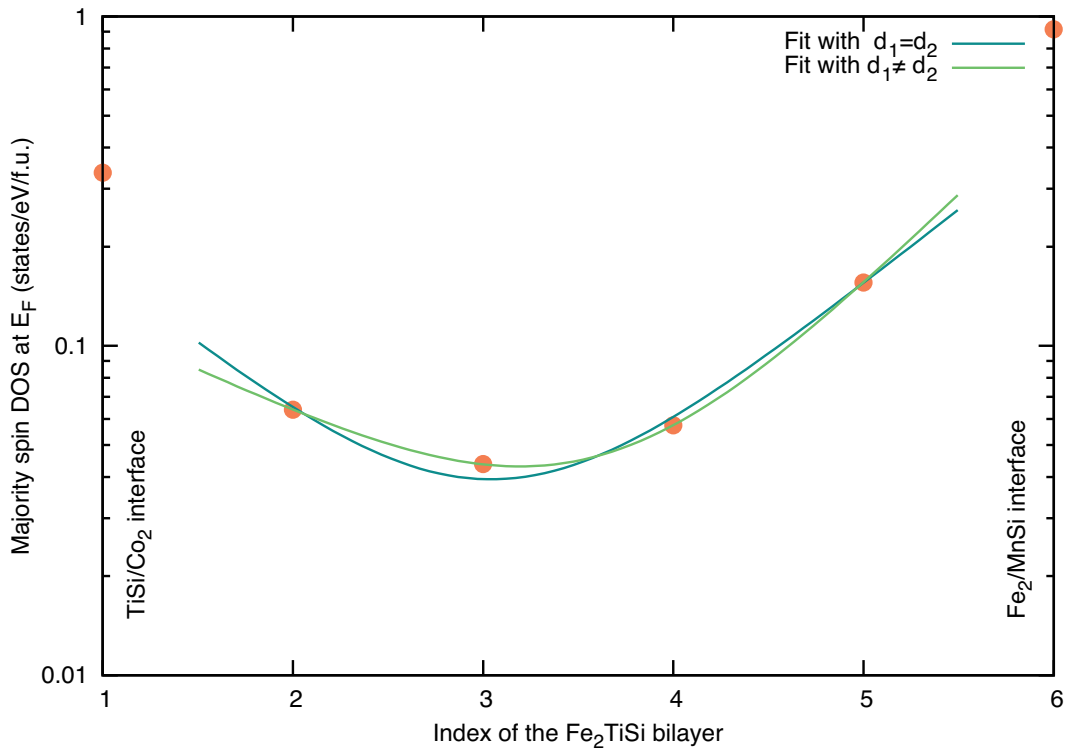


FIGURE 6.5 – Variations spatiales de la densité d'états au niveau de Fermi des électrons de spin majoritaire, dans la barrière de Fe_2TiSi . La DOS correspond aux contributions des bicouches successives Fe_2/TiSi , repérées par l'indice de ces bicouches dans la barrière.

Lorsque nous imposons $d_1 = d_2 = d$, nous trouvons une longueur d'atténuation $d \approx 0.9 \frac{a_0}{2}$. Par contre, lorsque nous considérons que la décroissance de la DOS à E_F n'est pas la même à l'interface TiSi/Co_2 qu'à l'interface MnSi/Fe_2 et que nous réalisons un fit avec $d_1 \neq d_2$, nous obtenons $d_1 = 0.6 \frac{a_0}{2}$ pour l'interface Co_2/TiSi et $d_2 = 1.4 \frac{a_0}{2}$ pour l'interface Fe_2/MnSi . Ces deux valeurs étant sensiblement différentes, on en déduit que les états électroniques qui ont la plus grande longueur d'atténuation ne sont probablement pas de la même symétrie aux deux interfaces non-équivalentes et que des états d'interface entrent en jeu pour au moins une des interfaces. On constate, sur la figure 6.5, qu'il est nécessaire d'effectuer une extrapolation avec des paramètres d_1 et d_2 différents : le résultat est meilleur qu'en prenant $d_1 = d_2$. La DOS étant proportionnelle au module au carré des fonctions d'onde, on en déduit que la longueur d'atténuation des fonctions

d'onde au niveau de Fermi est de $0.6\frac{a_0}{2}$ et de $1.4\frac{a_0}{2}$ pour les deux interfaces. Il faudrait que nous reprenions ce calcul avec une supercellule contenant plus de bicouches Fe_2/TiSi selon l'axe [001]. Une perspective intéressante serait d'étudier la décroissance des états électroniques, en fonction de leur symétrie, avec une méthode analogue à celle présentée par W. H. Buttler *et la.* dans l'article [307]. Au préalable, il faudrait calculer la structure de bandes complexe de Fe_2TiSi , pour connaître la valeur de $Im(\vec{k})$ avec $\vec{k} // [001]$ et donc la longueur d'atténuation des états électroniques dont l'énergie correspond à la bande interdite de Fe_2TiSi en fonction de la symétrie ($\Delta_1, \Delta_2, \Delta_2', \Delta_5, \dots$) de ces états.

6.3.3 Moments magnétiques

Les moments magnétiques de spin des atomes de la supercellule $\text{Fe}_2\text{TiSi}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ sont tracés sur la figure 6.6 en fonction de leur abscisse z . Encore une fois, après deux plans atomiques, la valeur des moments magnétiques est proche de celle calculée pour le matériau massif d'origine. Nous pouvons noter que le moment magnétique de spin du Mn à l'interface diminue de 8% par rapport à Co_2MnSi massif, passant de 2.86 à $2.65 \mu_B$. Le moment magnétique de spin des Co à l'interface Co_2/TiSi décroît aussi, passant de 1.07 à $0.95 \mu_B$. Pour les atomes de la couche de Fe_2TiSi , seul le premier plan de Fe devient notablement magnétique à l'interface Fe_2/MnSi . Pour la seconde interface, les deux premiers plans (TiAl et Fe_2) s'aimantent légèrement.

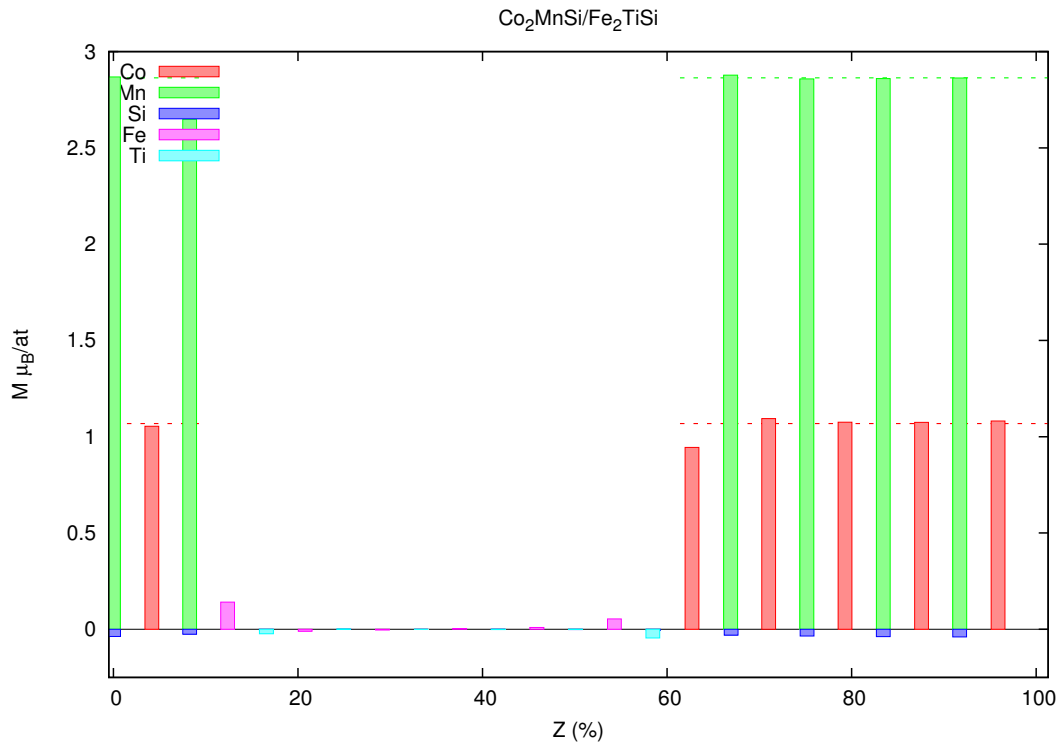


FIGURE 6.6 – Moment magnétique par espèce chimique en fonction de la coordonnée z (exprimée en %) dans la supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$. Les traits discontinus représentent les valeurs des moments atomiques dans Co_2MnSi massif, pour les atomes de Co et de Mn.

La valeur des moments magnétiques de spin des atomes au voisinage des deux interfaces sont inscrites dans le tableau 6.3. Nous pouvons constater que la valeur du moment magnétique d'un atome donné de l'interface Fe_2/MnSi est proche de la moyenne des valeurs calculées dans le matériaux massif d'origine et dans l'alliage d'Heusler magnétique d'interface Fe_2MnSi massif.

Interface MnSi/Fe ₂					
M (μ_B/at)	Bulk Co ₂ MnSi	Bulk Fe ₂ TiSi	Bulk Fe ₂ MnSi	M ^{mean}	Interface
Fe	–	0.0	0.269	0.135	0.141
Mn	2.864	–	2.411	2.638	2.649
Si	-0.039	0.0	-0.016	0.027	-0.026
Interface Co ₂ /TiSi					
M (μ_B/at)	Bulk Co ₂ MnSi	Bulk Fe ₂ TiSi	Bulk Co ₂ TiSi	M ^{mean}	Interface
Co	1.068	–	1.018	1.043	0.945
Ti	–	0.0	-0.003	-0.0015	-0.045
Si	–	0.0	0.019	0.0095	-0.005

TABLE 6.3 – Moments magnétiques de spin par espèce chimique, au voisinage des deux interfaces, et dans les alliages full-Heusler massifs Co₂MnSi, Fe₂TiSi, Fe₂MnSi et Co₂TiSi. Pour chaque espèce chimique, la valeur moyenne M^{mean} entre le moment magnétique dans l’alliage d’Heusler massif d’origine et dans l’alliage d’Heusler massif d’interface est indiquée.

Pour l’interface Co₂/TiSi, le comportement magnétique est plus complexe. A cause de la présence de l’électrode magnétique, le plan de TiSi s’aimante très légèrement et comme nous l’avons déjà annoncé, le moment magnétique des atomes de Co décroît. Encore une fois, les répercussions magnétiques de l’interface sont encore visibles sur le plan de fer qui n’est pas directement au contact de l’interface (voir figure 6.6). L’interprétation en termes de valeur moyenne calculée à partir des alliages massifs constitués par les plans premiers voisins ne fonctionne donc pas.

6.3.4 Bilan

Nous avons donc vu que les deux interfaces étudiées dans cette section présentent un intérêt certain pour des applications d’injection de spin dans un semi-conducteur ou pour concevoir des jonctions tunnel magnétiques. Ces deux interfaces sont en effet demi-métalliques et le désaccord paramétrique entre les deux alliages est assez faible, ce qui permet d’éviter les phénomènes de dépolarisation de spin résultant d’une déformation de la maille élémentaire. La demi-métallicité est cependant plus marquée à l’interface Fe₂/MnSi, et nous nous focaliserons donc sur cette dernière dans le chapitre 7 qui s’intéressera à l’impact des défauts d’interface sur les propriétés électroniques et magnétiques de la multicouche.

6.4 La supercellule CoTiAs/Co₂MnSi

Cette section est consacrée à l’étude de la supercellule CoTiAs/Co₂MnSi, dont la structure est représentée sur la figure 6.2.b.

a) Distances entre plans atomiques

Les distances entre plans atomiques (001) successifs dans la supercellule CoTiAs/Co₂MnSi sont représentées sur la figure 6.7. Les paramètres de maille des deux alliages sont extrêmement proches, avec une différence de 0.3%. Pourtant, parmi toutes les supercellules que nous avons étudiées, c’est celle possédant les plus grandes variations de la distances entre plans atomiques selon l’axe (001) (faire attention à l’échelle).

A l’interface **Co/MnSi** (au centre de la figure 6.7), la distance entre les atomes de Mn du plan MnSi et ceux du plan de Co de l’interface est supérieure à 1.47 Å. La distance entre le premier plan de Co du coté CoTiAs et le Ti du premier plan TiAs est quant à elle inférieure à 1.3 Å.

Ces grandes variations proviennent probablement, en plus du changement de structure cristalline entre full- et half- Heusler, de l'influence de l'alliage d'Heusler CoMnSi créé par l'interface. Ce dernier alliage d'Heusler, dont la distance inter-plans atomiques est précisée sur le tableau 6.4, a un désaccord paramétrique de respectivement 5.23% et de 4.86% avec Co₂MnSi et CoTiAs.

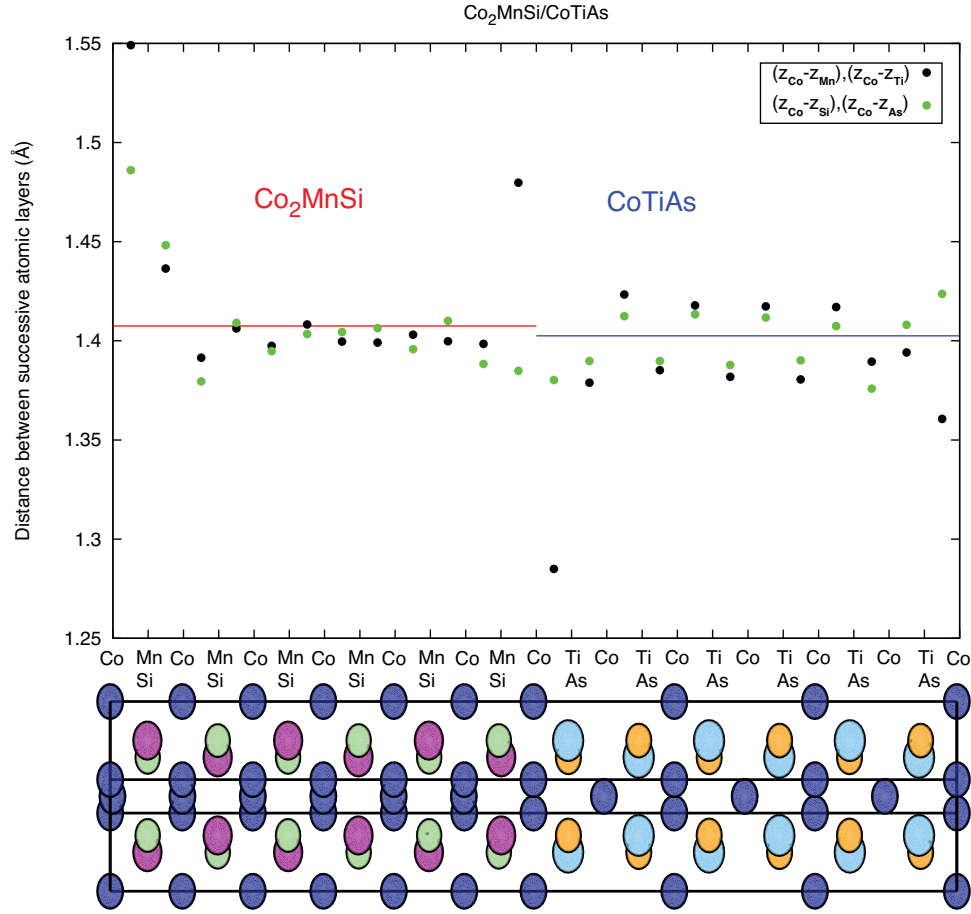


FIGURE 6.7 – Distances entre plans atomiques (001) successifs de la supercellule Co₂MnSi/CoTiAs. Les traits continus représentent les valeurs des distances entre plans atomiques dans les matériaux massifs Co₂MnSi et CoTiAs. La différence entre les coordonnées z des atomes de Co d'un même plan atomique est faible (inférieures à 0.05%). Le schéma de la structure correspondante est représentée sur la figure, les atomes de Co sont en bleu foncé, les Mn en violet, les Si en vert, les Ti en bleu clair et les As en jaune.

	Co ₂ MnSi	CoTiAs	CoMnSi	Co ₂ TiAs
d inter plan (Å)	1.408	1.403	1.339	1.345 ; 1.718

TABLE 6.4 – Distance entre plan atomiques, calculée pour les alliages massifs Co₂MnSi, CoTiAs, CoMnSi et Co₂TiAs. L'alliage Co₂TiAs atteint son minimum d'énergie pour une maille tétragonale, la première valeur est la distance inter-plans (100) et (010) et la seconde celle entre plans (001). Ce résultat issu de nos calculs est confirmé par la base de données [284].

De grandes variations de la distance entre plans (001) sont aussi notables à l'**interface TiAs/Co**. Du côté Co₂MnSi de cette interface, la distance entre le Mn du premier plan MnSi est le plan de Co de l'interface est 10.08% plus grande que dans le Co₂MnSi massif. L'influence de l'interface est donc considérable sur la variation des distances inter-plans atomiques alors que les

deux alliages de la supercellule ont des structures cristallographiques proches et des paramètres de maille presque identiques.

b) Structure électronique

Les courbes de densité d'états des quatre plans atomiques situés autour de l'**interface Co/MnSi** sont représentées sur la figure 6.8.a. Nous pouvons voir, sur cette figure, une réduction considérable de la largeur de la bande interdite des électrons de spin minoritaire du plan de Co, du côté de l'alliage Co_2MnSi . Cette réduction est due à l'apparition d'états électroniques occupés dans la gamme d'énergie correspondant à la bande interdite du cristal de Co_2MnSi massif. Cette interface reste demi-métallique, mais le niveau de Fermi n'est plus situé au milieu de la bande interdite des électrons de spin minoritaire, comme c'était le cas pour Co_2MnSi , mais en bord de bande interdite du côté des faibles énergies. Le pic de DOS des électrons de spin majoritaire à environ -2.7 eV est caractéristique de l'alliage d'Heusler d'interface CoMnSi, mais, il est délicat d'établir des comparaisons plus poussées entre la DOS de l'interface et celle de l'alliage d'Heusler intermédiaire.

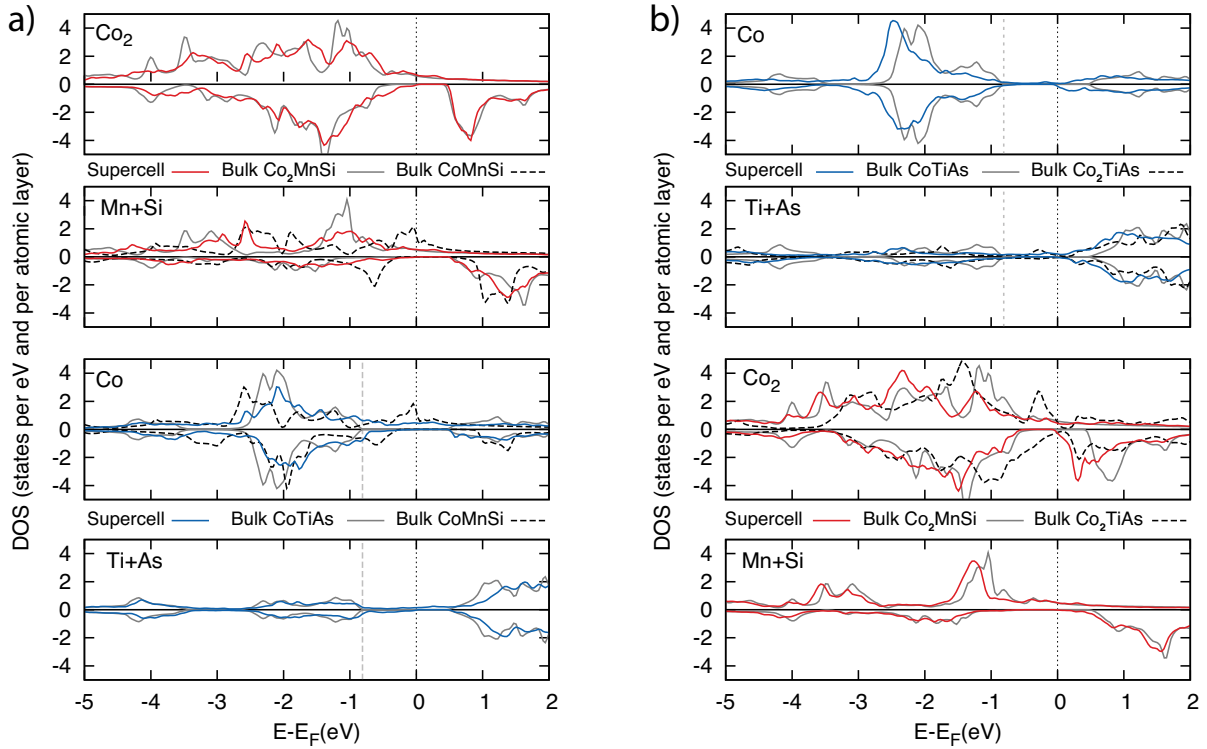


FIGURE 6.8 – Densité d'états pour les couches atomiques voisines de a) l'interface MnSi/Co et b) l'interface TiAs/Co₂. Les contributions des densités d'états des alliages d'Heusler massifs d'origine sont tracées en gris (Co₂MnSi pour MnSi et Co₂, CoTiAs pour Co et TiAs) et les contributions des alliages d'Heusler massifs créés par les interfaces sont tracées en pointillés (CoMnSi pour l'interface Co/MnSi sur la figure a) et Co₂TiAs pour l'interface Co₂/TiAs sur la figure b). Pour l'Heusler CoTiAs, la DOS du matériau massif a été décalée de 0.14 eV vers les basses énergies afin de rendre la comparaison des graphes plus aisée. Le niveau de Fermi du matériau massif CoTiAs est donc représenté sur la figure a) par le trait vertical gris situé à gauche du niveau de Fermi de la supercellule.

Du côté CoTiAs de l'interface, le plan de Co devient clairement magnétique, et presque demi-métallique avec une polarisation en spin au niveau de Fermi de 97.26%. Pour ce plan, la densité

d'états des électrons de spin majoritaire, dans la gamme d'énergie $[-1\text{eV}; 1\text{eV}]$, ressemble à la fois celle du plan de MnSi voisin, mais aussi (si l'on omet le pic au niveau de Fermi) à celle de l'alliage d'Heusler d'interface CoMnSi. Encore une fois, l'utilisation de l'alliage d'Heusler d'interface pour expliquer les propriétés électroniques de cette dernière n'est pas satisfaisante ici. Il est en effet difficile de distinguer les caractéristiques électroniques de l'alliage CoMnSi dans la DOS de cette interface. Le plan de TiAs perd son caractère semi-conducteur, avec l'apparition d'une légère polarisation en spin au niveau de Fermi due à des états électroniques dans la bande interdite. La DOS reste cependant assez proche pour ce plan de celle de l'alliage CoTiAs massif.

La structure électronique de l'**interface Co₂/TiAs** est représentée sur la figure 6.8.b. Nous pouvons voir que même les plans qui ne sont pas directement au contact de l'interface sont affectés par cette dernière : le plan de Co de l'alliage CoTiAs devient ferromagnétique, des états électroniques sont créés asymétriquement dans la bande interdite de ce plan atomique et une polarisation en spin au niveau de Fermi de 39.25% apparaît. La structure électronique du plan MnSi de l'autre côté de l'interface est proche de celle de Co₂MnSi massif, avec cependant un léger décalage des états électroniques vers les énergies négatives.

Le plan de TiAs situé à l'interface perd aussi son caractère semi-conducteur, pour devenir ferromagnétique avec une polarisation en spin au niveau de Fermi de 63.37%. Le plan de Co₂ à l'interface voit sa largeur de bande interdite des électrons de spin minoritaire considérablement réduite. Sa densité d'états est aussi globalement décalée vers les basses énergies. Il en résulte, pour ce plan, un croisement de la pseudo-bande de conduction des électrons de spin minoritaire avec le niveau de Fermi, accompagné d'une forte diminution de la polarisation en spin au niveau de Fermi qui est ici de seulement de 25.8%. Pour les deux interfaces de cette supercellule, une comparaison avec l'alliage d'Heusler d'interface Co₂TiAs paraît difficile.

c) Moments magnétiques

Les moments magnétiques de spin des atomes de la supercellule CoTiAs/Co₂MnSi sont représentés sur la figure 6.9. Les moments magnétiques de spin des atomes des interfaces sont répertoriés dans le tableau 6.5. Comme dans la supercellule full-Heusler/half-Heusler du chapitre précédent, les atomes de Co appartenant à un même plan de l'électrode magnétique ne sont plus équivalents. Nous distinguerons donc les atomes de Co de coordonnées réduites $(0,0,z)$ et $(0.5,0.5,z)$.

Au centre des couches de Co₂MnSi et CoTiAs, les moments magnétiques de spin sont proches des valeurs calculées pour les alliages massifs. Les interfaces ont cette fois des effets notables, bien que faibles, jusqu'au quatrième plan atomique après le changement d'alliage. Le moment magnétique d'un des deux types d'atomes de Co situé au quatrième plan après l'interface MnSi/Co passe donc par exemple de 1.068 à 1.034.

A l'interface MnSi/Co, le moment magnétique des atomes de Mn est presque le même que dans Co₂MnSi massif, mais les atomes de Co et de Ti de l'isolant s'aimantent très légèrement sur les deux premiers plans au contact de cette interface. Les deux types d'atomes de Co non-équivalents les plus proches de l'interface du côté de l'alliage Co₂MnSi ont des moments magnétiques plus petits que dans le matériau massif, passant selon l'atome de 1.068 à 0.92 et 1.00 μ_B .

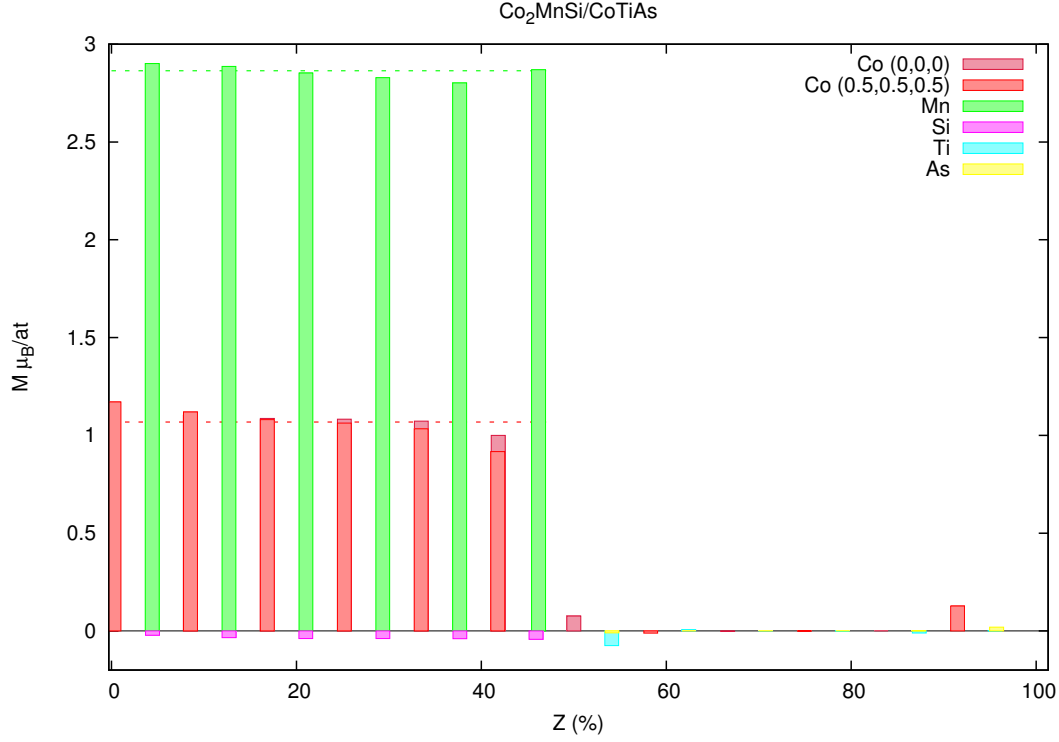


FIGURE 6.9 – Moment magnétique par espèce chimique, en fonction de la coordonnée z (exprimée en %) du plan atomique dans la supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{CoTiAs}$. Les traits discontinus représentent les valeurs des moments atomiques dans le Co_2MnSi massif, pour les atomes de Co et de Mn.

Interface MnSi/Co					
$M (\mu_B/\text{at})$	Bulk Co_2MnSi	Bulk CoTiAs	Bulk CoMnSi	M^{mean}	Interface
Co	–	0.0	0.057	0.029	0.076
Mn	2.864	–	2.066	2.465	2.870
Si	-0.039	–	-0.083	-0.061	-0.043
Interface Co_2/TiAs					
$M (\mu_B/\text{at})$	Bulk Co_2MnSi	Bulk CoTiAs	Bulk Co_2TiAs	M^{mean}	Interface
Co	1.068	0.0	0.560	0.814	0.872 ; 1.171
Ti	–	0.0	-0.081	-0.041	0.001
As	–	0.0	0.031	0.016	-0.020

TABLE 6.5 – Moment magnétique de spin par espèce chimique, au voisinage des deux interfaces, et dans les alliages d’Heusler massifs Co_2MnSi , CoTiAs, CoMnSi et Co_2TiAs . Pour chaque espèce chimique, la valeur moyenne M^{mean} entre le moment magnétique des alliages d’Heusler massifs d’origine et de l’alliage d’Heusler massif d’interface est indiquée.

Du côté Co_2MnSi de l’interface Co_2/TiAs , le moment magnétique des atomes de Co $(0,0,z)$ et de Mn de l’alliage Co_2MnSi , augmente de respectivement 9.6% et 1.3%. Au contraire, le moment magnétique de spin des atomes de Co $(0.5,0.5,z)$ diminue de 18.4%, passant de 1.07 à 0.87 μ_B . Les atomes de Co et d’As de l’alliage d’Heusler CoTiAs s’aimantent très légèrement à cette interface, mais seulement sur les deux premiers plans atomiques.

La comparaison des moments magnétiques à l’interface avec la moyenne des moments magnétiques des atomes dans l’alliage d’origine et dans l’alliage d’Heusler d’interface est, comme

nous pouvons voir sur le tableau 6.5, totalement impossible dans le cas présent.

d) Bilan

Les deux interfaces étudiées dans cette section paraissent donc moins prometteuses que celles étudiées dans la section 6.3 pour des applications en électronique de spin : de grandes variations de la distance entre plans atomiques aux interfaces, souvent responsables expérimentalement de phénomènes de dépolarisation de spin au niveau de Fermi, ont été mises en évidence. L'aimantation de l'électrode de Co_2MnSi est plus fortement affectée que d'habitude par l'interface (avec un retour aux valeurs du matériau massif quatre plans atomiques après l'interface). Mais surtout, une des deux interfaces étudiées voit sa demi-métallicité fortement affaiblie par la réduction importante de la largeur de la bande interdite des électrons de spin minoritaire et l'autre perd totalement son caractère de demi-métallique.

6.5 Conclusion

Nous avons vu dans les deux chapitres précédents qu'il est souvent compliqué et parfois réducteur de considérer que les propriétés électroniques et magnétiques d'une interface composée de deux alliages d'Heusler puissent être simplement analysées grâce à une comparaison avec l'alliage d'Heusler créé par cette dernière. L'étude de toutes ces supercellules a néanmoins permis de mettre en avant une interface prometteuse pour l'électronique de spin en générale et particulièrement pour les hétérostructures tout-Heusler : l'interface Fe_2/MnSi , présente dans la vanne de spin $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$, mais aussi dans la supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$, conserve en effet la polarisation en spin de 100% (98% dans le cas de la vanne de spin) de l'électrode magnétique. L'interprétation reposant sur l'Heusler d'interface n'a d'ailleurs été pleinement satisfaisante que pour ce type d'interfaces, qu'il est imaginable de retrouver dans n'importe quelle hétérostructure du type $\text{X}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{YZ}$.

Le prochain chapitre est donc naturellement consacré à l'étude des phénomènes de désordre à l'interface Fe_2/MnSi , présente à la fois dans la vanne de spin $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$ et dans l'hétérostructure $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$. Ces défauts structuraux sont inévitables expérimentalement, et peuvent participer à la dépolarisation en spin de l'interface.

Chapitre 7

Défauts à l'interface Fe_2/MnSi

Nous avons pu mettre en avant, dans les chapitres 5 et 6, les propriétés physiques particulièrement intéressantes pour l'électronique de spin de l'interface Fe_2/MnSi . Cette interface demi-métallique, présente à la fois dans la vanne de spin $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$ et dans l'hétérostructure $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$, peut potentiellement exister dans n'importe quelle supercellule "tout-Heusler" du type $\text{X}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{YZ}$ et est susceptible de préserver les caractéristiques remarquables de Co_2MnSi . Nous avons donc naturellement décidé d'étudier, dans ce chapitre, l'impact de potentiels défauts d'interface, pouvant apparaître lors de la croissance de ces multicouches, sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'interface Fe_2/MnSi . Les défauts que nous allons considérer (représentés sur la figure 7.1) seront étudiés pour les deux supercellules $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$ et $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$. Seules les permutations entre métaux de transition ont été considérées. Par conséquent, les permutations atomiques faisant intervenir un atome de Si ou un atome d'Al seront ignorées. Nous avons classé ces défauts dans les trois catégories suivantes :

- I : Les défauts permutant des atomes de l'interface : seule la permutation $\text{Fe} \Leftrightarrow \text{Mn}$ sera étudiée
- II : Les défauts permutant un atome de l'interface avec un atome appartenant à un plan adjacent du même côté de l'interface : $\text{Co} \Leftrightarrow \text{Mn}$, $\text{Fe} \Leftrightarrow \text{V}$ et $\text{Fe} \Leftrightarrow \text{Ti}$
- III : Les défauts permutant un atome de l'interface avec un atome appartenant à un plan adjacent, de l'autre côté de l'interface : $\text{Co} \Leftrightarrow \text{Fe}$, $\text{V} \Leftrightarrow \text{Mn}$ et $\text{Ti} \Leftrightarrow \text{Mn}$

Nous regardons en détails les énergies de formation de ces défauts ainsi que les polarisations en spin au niveau de Fermi et les moments magnétiques des plans à l'interface.

Toutes les supercellules étudiées dans cette section ont été modélisées à partir des structures parfaites $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$ et $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$ présentées en amont. Après avoir permuté deux atomes, nous avons effectué, dans chaque cas, une relaxation des positions atomiques. Nous avons cependant postulé que l'effet de ces désordres est faible et reste localisé dans le plan d'interface. Nous n'avons donc pas fait varier la taille des supercellules dans la direction $[001]$. La taille de la supercellule n'a pas non plus été changée dans les directions parallèles aux interfaces et la densité de défauts dans ces plans est donc relativement élevée, à cause de la périodicité de la maille élémentaire. Les défauts présentés dans ce chapitre correspondent donc à des plans cristallographiquement imparfaits plutôt qu'à des permutations atomiques isolées. Nous avons dans tout les cas permuté un seul couple d'atomes par surface a_0^2 , nous rappelons que dans les directions $[100]$ et $[010]$, le paramètre de maille calculé en en GGA vaut $a_0 = a_0^{CMS} = 5.63 \text{ \AA}$.

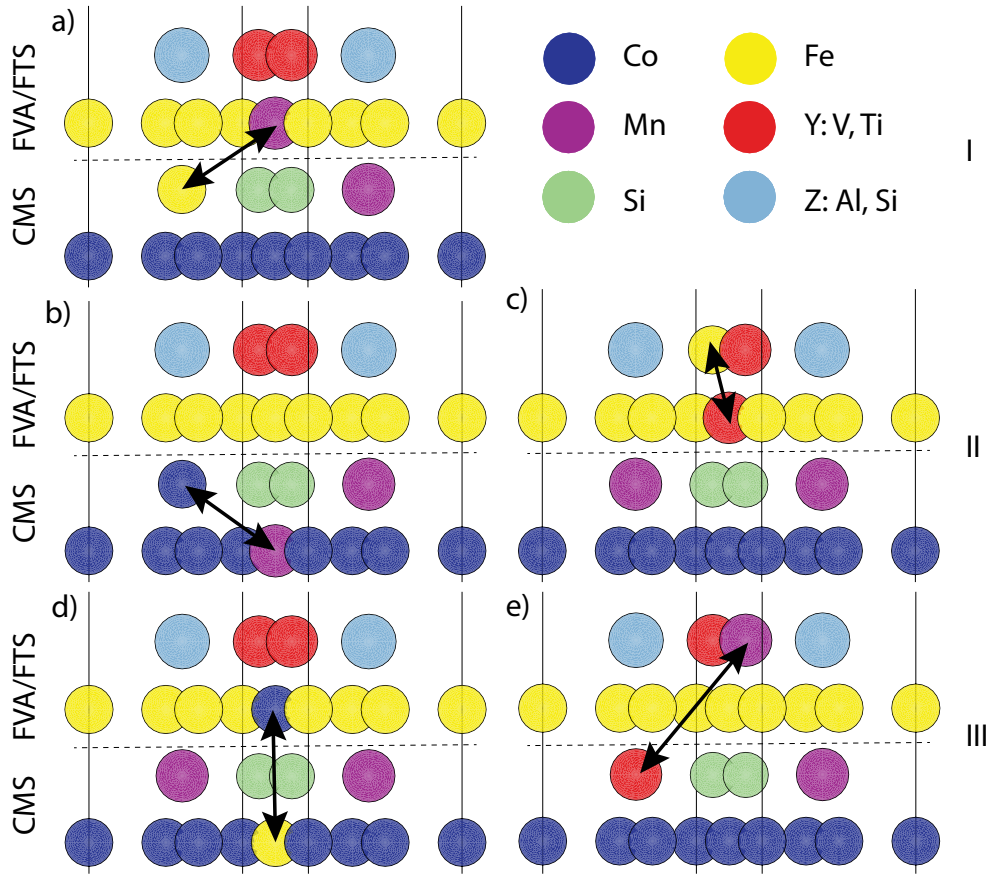


FIGURE 7.1 – Défauts à l'interface Fe₂/MnSi étudiés, dans ce chapitre pour les supercellules Co₂MnSi/Fe₂VAl(001) et Co₂MnSi/Fe₂TiSi(001) : a) permutation Fe \Leftrightarrow Mn, b) permutation Co \Leftrightarrow Mn, c) permutation Y \Leftrightarrow Fe, d) permutation Co \Leftrightarrow Fe et e) permutation Mn \Leftrightarrow Y, dans le cas général Co₂MnSi/Fe₂YZ, où Y=V,Ti et Z=Al,Si. Les défauts ont été classés selon les 3 catégories (I, II, III) décrites précédemment.

7.1 Energie de création des défauts

Nous allons, dans cette section, examiner l'énergie de création des différents défauts étudiés dans ce chapitre. Nous avons défini cette énergie de création E_c , comme étant la différence entre l'énergie de la supercellule possédant un défaut E_0^d et celle structuellement parfaite E_0 : $E_c = E_0^d - E_0$. Les énergies de création des défauts représentés sur la figure 7.1 ont été calculées et sont répertoriées dans le tableau 7.1. Les chiffres donnés dans ce tableau correspondent à des énergies de création par défaut et par surface a_0^2 .

Pour les deux supercellules, l'énergie de création de défaut la plus faible est pour la permutation entre un atome de Co et un atome de Fe de l'interface (fig 7.1.d). C'est donc à priori le défaut, parmi ceux étudiés, qui a le plus de chance d'être présent expérimentalement. Toujours dans les deux supercellules, le défaut Fe \Leftrightarrow Mn (fig 7.1.a) a également une énergie de création relativement faible, proche de celle du défaut Co \Leftrightarrow Fe. Les défauts correspondant aux permutations atomiques Mn \Leftrightarrow V ou Mn \Leftrightarrow Ti décrits par la figure 7.1.e ont également une énergie de formation faible. L'échange entre un Co et un Mn proches de l'interface, qui correspond à un désordre local de type D0₃, est plus difficile à former dans les deux cas. Pour les deux supercellules, la permutation atomique possédant la plus haute énergie de formation est celle entre le Fe et le métal de transition du même côté de l'interface (Fe \Leftrightarrow V ou Fe \Leftrightarrow Ti). Nous allons maintenant décrire successivement les défauts de ces trois catégories.

Fig. 7.1.	Echange	E_c (eV/ a_0^2)	
		Fe ₂ VAI/Co ₂ MnSi	Fe ₂ TiSi/Co ₂ MnSi
a	Fe \Leftrightarrow Mn	0.237	0.303
b	Co \Leftrightarrow Mn	0.981	1.015
c	Fe \Leftrightarrow V	1.361	–
c	Fe \Leftrightarrow Ti	–	2.258
d	Co \Leftrightarrow Fe	0.162	0.186
e	Mn \Leftrightarrow V	0.317	–
e	Mn \Leftrightarrow Ti	–	0.203

TABLE 7.1 – Energies de création E_c des défauts étudiés. La densité de défauts utilisés correspond à un unique couple d’atomes permutés par surface a_0^2 de l’interface Fe₂/MnSi. La première colonne du tableau rappelle quelle partie la figure 7.1 correspond au défaut considéré.

7.2 Permutations Fe/Mn

Pour les deux supercellules, seuls les plans atomiques directement à l’interface voient leur structure électronique affectée par la permutation atomique comme on peut le voir sur la figure 7.2 : dans les deux cas, la largeur de bande interdite des électrons de spin minoritaire du plan de FeMn est réduite à cause du défaut et un grand pic apparaît pour ces électrons à ≈ 0.7 eV sur le plan atomique MnSiFe. Globalement, ce défaut a peu d’impact sur les propriétés électroniques de l’interface Fe₂/MnSi.

	Moment magnétique de spin (μ_B par plan atomique et par groupe d’atomes)			
	Fe ₂ VAI/Co ₂ MnSi		Fe ₂ TiSi/Co ₂ MnSi	
	parfaite	Mn \Leftrightarrow Fe	parfaite	Mn \Leftrightarrow Fe
Fe ₂	-0.045	-0.056	-0.021	-0.024
VAI (TiSi)	-0.021	-0.021	-0.025	-0.024
Fe ₂	0.294	–	0.283	–
Fe _{1.5} Mn _{0.5}	–	0.448	–	0.395
MnSi	2.584	–	2.623	–
Mn _{0.5} SiFe _{0.5}	–	2.519	–	2.552
Co ₂	2.091	2.116	2.109	2.140
MnSi	2.823	2.833	2.831	2.840

TABLE 7.2 – Moment magnétique de spin par plan atomique et par groupe d’atomes autour de l’interface Fe₂/MnSi, pour les supercellules Co₂MnSi/Fe₂VAI et Co₂MnSi/Fe₂TiSi, avec et sans défaut.

Les moments magnétiques de spin, par plan atomique et par atome ou groupe d’atomes autour de l’interface Fe₂/MnSi des deux supercellules étudiées, sont répertoriés dans le tableau 7.2. Nous pouvons constater que, comme pour les courbes de densité d’états, ce type de défauts n’a que très peu d’impact sur les propriétés magnétiques des supercellules. Ce type de défaut est donc peu handicapant, même si son énergie de création est faible, car il n’affecte pas les propriétés électroniques et magnétiques des supercellules étudiées : l’interface reste demi-métallique et il n’y a pas de couche magnétique morte.

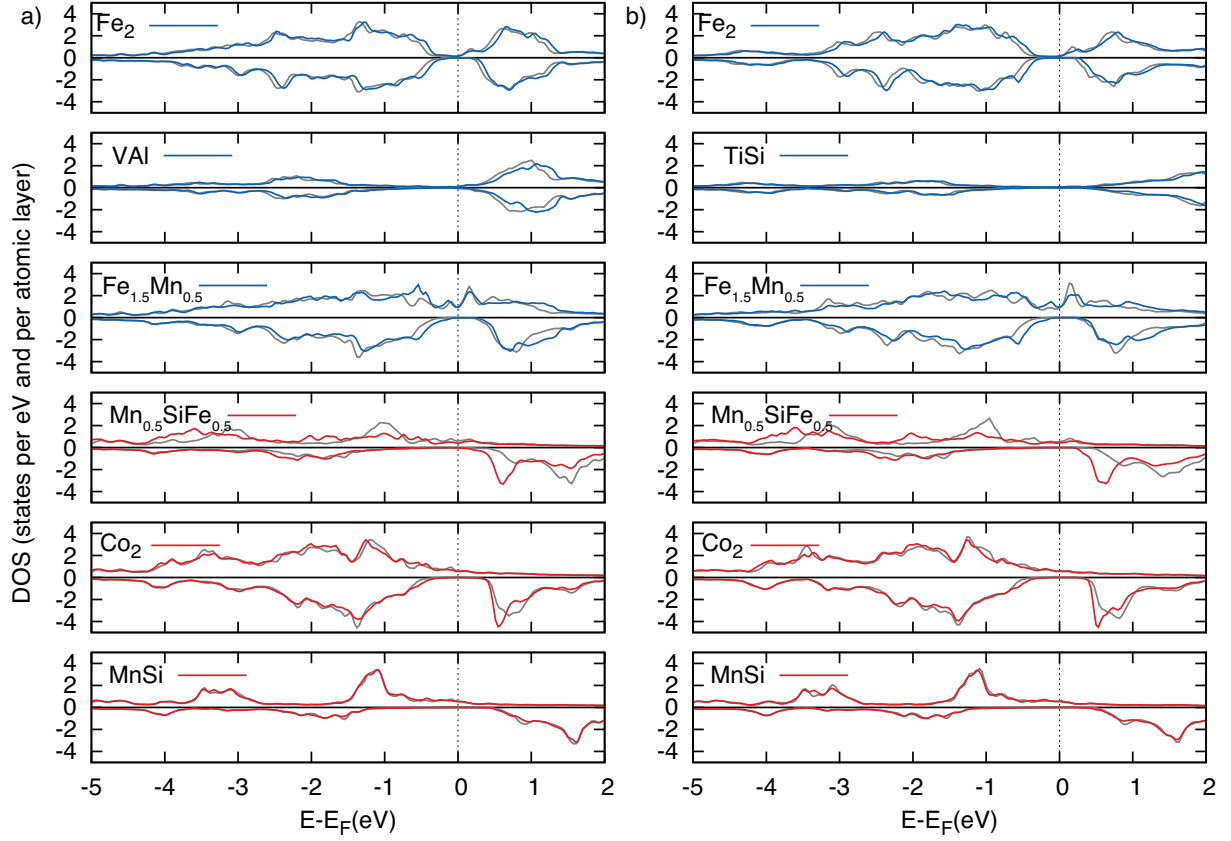


FIGURE 7.2 – Courbes de densité d'états par plan atomique autour de l'interface Fe_2/MnSi , où un atome de Mn et un atome de Fe de d'interface ont été permutés (figure 7.1.a), pour les supercellules : a) $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAL}$ et b) $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$. Les courbes de densité d'états des plans équivalents dans la supercellule sans défaut sont représentées en gris.

7.3 Permutations Co/Mn

Les courbes de densité d'états de la **supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAL}$** des plans proches de l'interface Fe_2/MnSi , où un atome de Mn d'interface a été permuté avec un atome de Co d'un plan adjacent, sont tracées sur la figure 7.3.a. Nous pouvons, premièrement, constater que la structure électronique des plans atomiques appartenant au semi-métal Fe_2VAL qui ne sont pas au contact de l'interface n'est que très légèrement modifiée par ce défaut. La courbe de DOS du plan MnSi le plus éloigné de l'interface est également proche de celle calculée pour la structure parfaite. Pour les plans atomiques contenant un des atomes échangés, la courbe de densité d'états est par contre qualitativement différente : le plan de MnSiCo perd son caractère demi-métallique à cause de l'apparition d'un large pic dans la bande interdite des électrons de spin minoritaire. Ce pic va jusqu'à changer le signe de la polarisation en spin au niveau de Fermi. Le plan adjacent CoMn perd lui aussi son caractère demi-métallique, avec l'apparition de quelques états électroniques de spin minoritaire au niveau de Fermi. Il garde cependant une polarisation en spin assez forte (65.2%). Ce type de comportement est caractéristique d'un désordre de type D0_3 , comme nous avons pu le voir avec l'étude présentée dans le chapitre 3. Ce type de désordre produit en effet l'apparition d'états dans la bande interdite des électrons de spin minoritaire pour l'alliage Co_2MnSi .

Toujours pour cette supercellule, nous pouvons constater que le défaut est responsable d'une réduction de la bande interdite des électrons de spin minoritaire pour le plan Fe_2 , ce qui produit

un petit chevauchement entre la courbe de DOS du composé et le niveau de Fermi. La polarisation en spin de ce plan est donc réduite et passe à 59.2%.

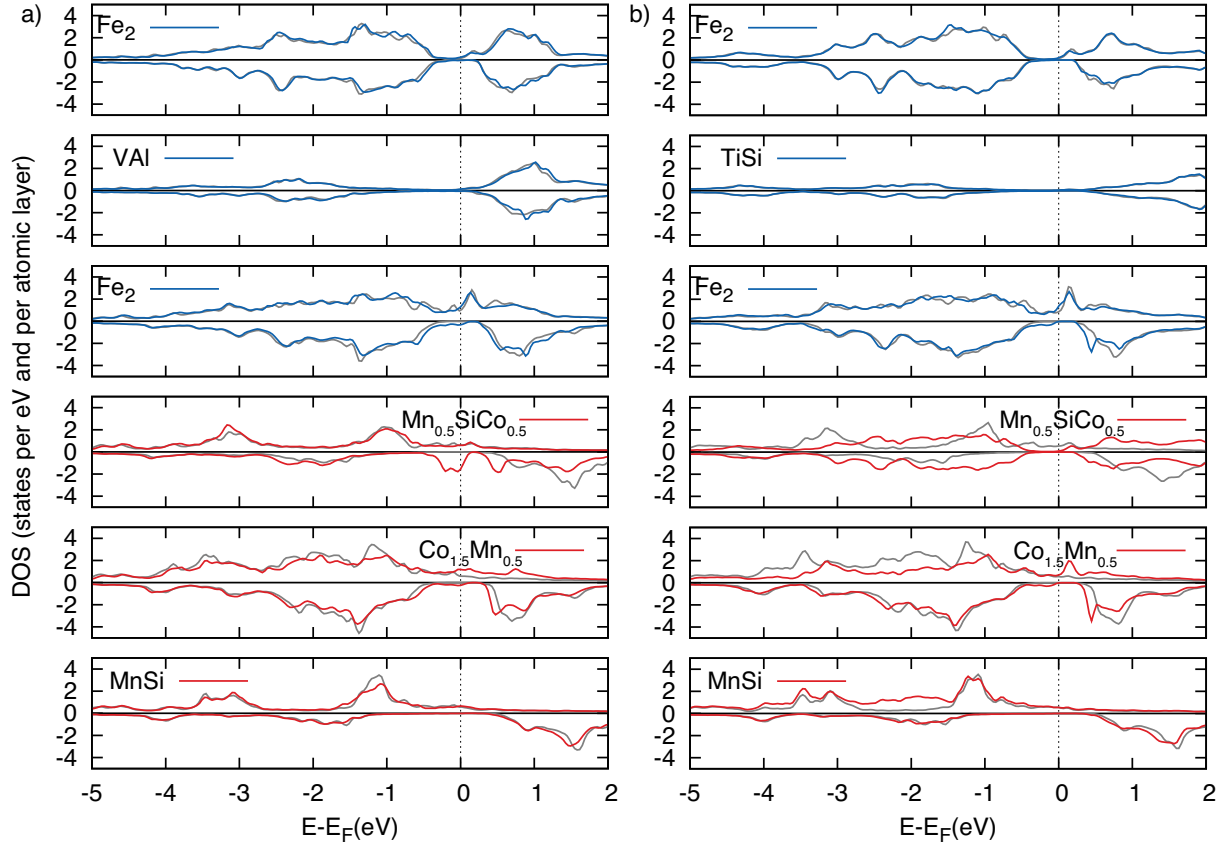


FIGURE 7.3 – Courbes de densité d'états par plan atomique autour de l'interface Fe_2/MnSi , où un atome de Co et un atome de Mn ont été permutés (comme représenté sur la figure 7.1.b), pour les supercellules : a) $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAI}$ et b) $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$. Les courbes de densité d'états des plans équivalents dans la supercellule sans défaut sont représentées en gris.

Pour la **supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$** , les plans atomiques éloignés de l'interface et du défaut (Fe_2 , TiSi et MnSi) ont des courbes de densité d'états proches de celles de la supercellule sans défaut, comme nous pouvons le voir sur la figure 7.3.b. La structure électronique du plan CoMn est considérablement influencée par la présence du Mn : un large pic apparaît pour les électrons de spin majoritaire à environ 0.5 eV au dessus du niveau de Fermi et la largeur de bande interdite des électrons de spin minoritaire est considérablement réduite. Pour le plan atomique MnSiCo , nous pouvons constater que les états électroniques de spin majoritaire présents autour du niveau de Fermi pour la supercellule sans défaut disparaissent et que, par conséquent, le plan devient isolant. Pour cette supercellule, les propriétés électroniques caractéristiques d'un désordre de type D03 ne sont pas visibles. Le plan atomique de Fe d'interface, sous l'influence de la permutation atomique, voit sa largeur de bande interdite des électrons de spin minoritaire largement diminuée, il reste cependant demi-métallique.

Dans le tableau 7.3, sont répertoriés les moments magnétiques de spin par plan atomique et par atome ou groupe d'atomes, autour de l'interface Fe_2/MnSi des deux supercellules étudiées ici. Pour la supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAI}$, nous pouvons voir un impact particulièrement fort du défaut sur les plans possédant un atome permuté : la valeur des moments magnétiques de spin des plans MnSi et Co baisse respectivement de 28.7% et de 44% lorsqu'ils deviennent des plans MnSiCo et CoMn . L'impact du défaut est moins visible sur les autres plans atomiques, nous

TABLE 7.3 – Moment magnétique de spin par plan atomique et par par groupe d’atomes autour de l’interface Fe_2/MnSi des supercellules $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$ et $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$, avec et sans défaut.

Moment magnétique de spin (μ_B par plan atomique et par groupe d’atomes)				
	$\text{Fe}_2\text{VAl}/\text{Co}_2\text{MnSi}$		$\text{Fe}_2\text{TiSi}/\text{Co}_2\text{MnSi}$	
	parfaite	$\text{Co} \Leftrightarrow \text{Mn}$	parfaite	$\text{Co} \Leftrightarrow \text{Mn}$
Fe_2	-0.045	-0.074	-0.021	-0.023
VAl (TiSi)	-0.021	-0.068	-0.0248	-0.029
Fe_2	0.294	0.664	0.283	0.391
MnSi	2.584	–	2.623	–
$\text{Mn}_{0.5}\text{SiCo}_{0.5}$	–	1.841	–	0.854
Co_2	2.091	–	2.109	–
$\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}$	–	1.170	–	1.165
MnSi	2.823	2.727	2.831	2.746

pouvons tout de même constater une augmentation du faible moment magnétique des plans VAl et Fe les plus éloignés de l’interface ainsi qu’une diminution du moment magnétique de spin du plan MnSi. Pour la supercellule $\text{Fe}_2\text{TiSi}/\text{Co}_2\text{MnSi}$, les variations des moments magnétiques de spin résultant d’une permutation Co/Mn sont analogues à celles se produisant dans la supercellule $\text{Fe}_2\text{VAl}/\text{Co}_2\text{MnSi}$. Dans ce cas, cependant, la diminution du moment magnétique de spin du plan de MnSi est encore plus impressionnante : sa valeur passe en effet de 2.62 à 0.85 μ_B lorsqu’un atome de Co est introduit.

Nous avons donc vu, dans cette section, qu’une permutation Co/Mn avait d’importantes conséquences sur les supercellules étudiées. Dans les deux cas elle supprime le caractère demi-métallique du plan MnSi d’interface : pour la supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$, ce plan devient métallique et pour la seconde supercellule ce plan devient isolant. Heureusement, ce type de défaut n’est pas le plus stable à l’interface. Comme nous l’avions vu dans le chapitre 3 pour Co_2MnSi massif, ce type de permutation est donc particulièrement néfaste pour les propriétés physiques de l’alliage et doit être évité à tout prix. Comme toujours, une attention particulière doit être portée à la lutte contre le désordre chimique, lors de la croissance des échantillons.

7.4 Permutations V/Fe ou Ti/Fe

Les courbes de densité d’états, représentées par plan atomique autour de l’interface Fe_2/MnSi , pour une **supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$** où un atome de Fe d’interface et un V avoisinant ont été permutés sont tracées sur la figure 7.4.a.

Les plans atomiques issus de l’alliage Co_2MnSi sont qualitativement peu affectés par la présence du défaut. Seul le plan atomique de Co a une largeur de bande interdite des électrons de spin minoritaire réduite par rapport à celle de la structure parfaite. Pour les plans atomiques du semi-métal Fe_2VAl , de grands changements de structure électronique sont par contre visibles : la courbes de DOS des électrons de spin minoritaire du plan de FeV est décalée vers les hautes énergies et la polarisation en spin au niveau de Fermi de ce plan est réduite à 63.0%. Le plan VAl devient clairement magnétique : des états électroniques de spin majoritaire disparaissent et des états de spin minoritaire apparaissent, principalement au dessus du niveau de Fermi. Le plan atomique de Fe plus éloigné de l’interface est aussi affecté par l’échange atomique. La densité d’états est aussi décalée vers les hautes énergies et plus d’états électroniques son présents autour du niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaire. Le plan est aussi clairement magnétique. L’aimantation de l’alliage, résultant d’un anti-site Fe_V ou d’un anti-site V_{Fe} (les

deux situations sont présentes dans le cas étudié), avait déjà été prédite dans l'article [303] pour un alliage d'Heusler massif.

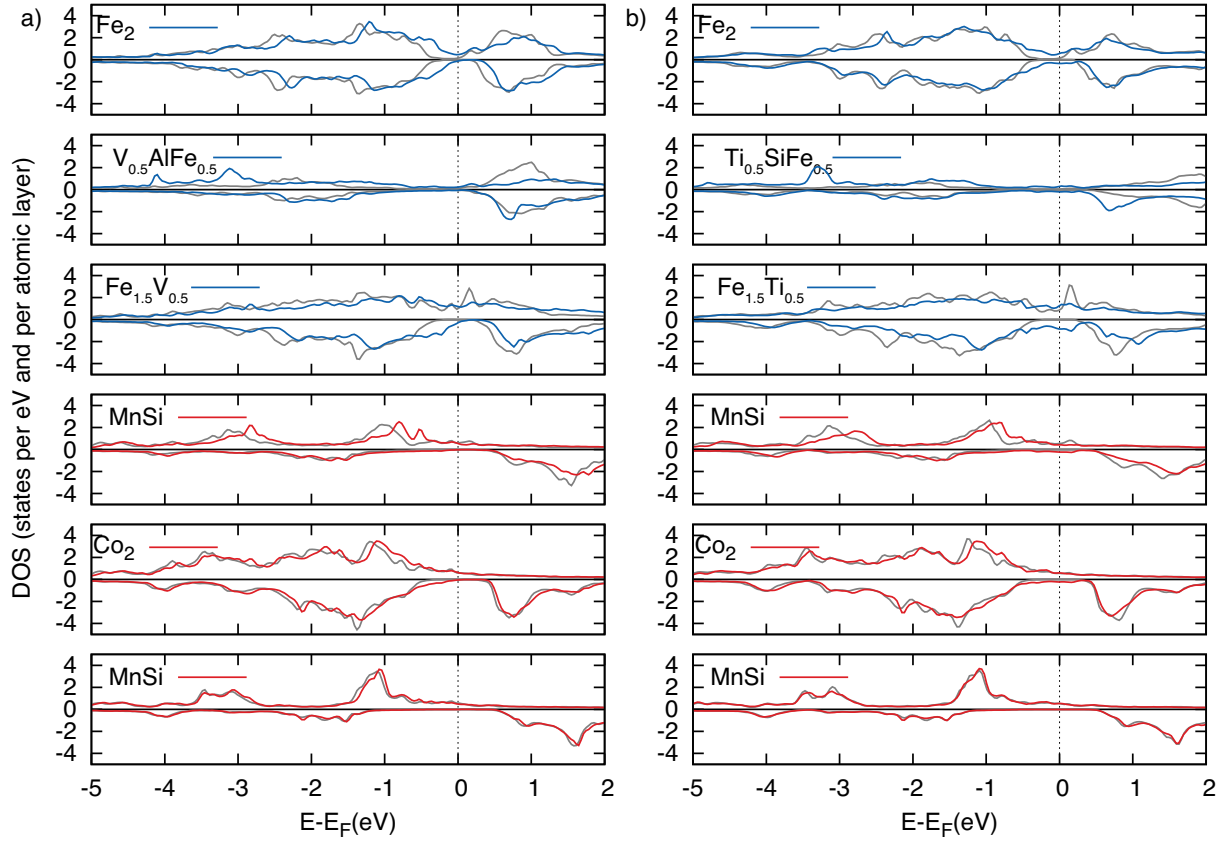


FIGURE 7.4 – Courbes de densité d'états par plan atomique autour de l'interface Fe_2/MnSi des supercellules : a) $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$ où un atome de V et un atome de Fe ont été permutés et b) $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$ où un atome de Ti et un atome de Fe ont été permutés (figure 7.1.c). Les courbes de densité d'états des plans équivalents dans la supercellule sans défaut sont représentées en gris.

Les courbes de densité d'états de la **supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$** où un atome de Fe d'interface et un Ti avoisinant ont été permutés sont tracées sur la figure 7.4.b. Encore une fois, les courbes de DOS des plans atomiques appartenant à Co_2MnSi sont globalement inchangées. Cette fois, cependant, des états électroniques de spin minoritaire apparaissent dans quasiment toute la bande interdite pour les plans atomiques de MnSi et de Co les plus proches de l'interface, détruisant localement le caractère demi-métallique de l'électrode. La polarisation en spin reste cependant forte dans les deux cas.

Pour les plans atomiques de l'alliage Fe_2TiSi , la structure électronique est grandement modifiée par le défaut cristallin. Le plan de FeTi d'interface perd sa demi-métallité à cause de l'apparition de nombreux états dans la bande interdite des électrons de spin minoritaire. Le plan atomique TiSiFe devient métallique et magnétique. Finalement, le plan atomique de Fe plus éloigné de l'interface devient aussi métallique et légèrement aimanté.

Les moments magnétiques de spin, par plan atomique et par groupe d'atomes autour de l'interface Fe_2/MnSi des deux supercellules étudiées ici, sont répertoriés dans le tableau 7.4. Pour la **supercellule $\text{Fe}_2\text{VAl}/\text{Co}_2\text{MnSi}$** , l'échange d'un atome de V avec un atome Fe provoque une augmentation du moment magnétique de spin des plans Fe et VAl les plus éloignés de l'interface. Lorsqu'un atome de Fe est ajouté au plan VAl, la valeur du moment magnétique de spin du plan

Moment magnétique de spin (μ_B par plan atomique et par groupe d'atomes)				
	Fe ₂ VAI/Co ₂ MnSi		Fe ₂ TiSi/Co ₂ MnSi	
	parfaite	V \Leftrightarrow Fe	parfaite	Ti \Leftrightarrow Fe
Fe ₂	-0.045	0.1362	-0.021	0.178
VAI (TiSi)	-0.021	–	-0.025	–
V _{0.5} AlFe _{0.5} (Ti _{0.5} SiFe _{0.5})	–	1.076	–	1.074
Fe ₂	0.294	–	0.283	–
Fe _{1.5} V _{0.5} (Fe _{1.5} Ti _{0.5})	–	-0.093	–	0.808
MnSi	2.584	2.379	2.623	2.483
Co ₂	2.091	1.944	2.109	2.044
MnSi	2.823	2.774	2.831	2.772

TABLE 7.4 – Moment magnétique de spin par plan atomique et par groupe d'atomes autour de l'interface Fe₂/MnSi des supercellules Co₂MnSi/Fe₂VAI et Co₂MnSi/Fe₂TiSi, avec et sans défaut.

passé en effet de -0.021 à 1.076 μ_B . Ce changement de signe est une conséquence de l'apparition du moment magnétique positif (1.108 μ_B) de l'atome intrus de Fe. Le moment magnétique de spin du plan de Fe change de signe, passant de 0.29 à -0.09 μ_B . Les plans MnSi et Co les plus proches de l'interface voient leur moment de spin diminuer respectivement de 8% et de 7%. Pour la **supercellule Fe₂TiSi/Co₂MnSi**, les variations de moments magnétiques résultant d'une permutation atomique Ti/Fe sont équivalentes à celles résultant d'une permutation V/Fe dans la précédente supercellule. Seul le comportement magnétique du plan FeTi de l'interface change qualitativement. Dans ce cas, le moment magnétique passe de 0.283 à 0.808 μ_B lorsqu'un atome de Ti est permuté avec un atome de Fe.

Ce genre de défaut, même s'il est énergétiquement le moins probable des défauts étudiés, dégrade encore une fois significativement les propriétés électroniques des deux hétérostructures.

7.5 Permutations Co/Fe

Les courbes de densité d'états autour de l'interface Fe₂/MnSi des supercellules Fe₂VAI/Co₂MnSi et Fe₂TiSi/Co₂MnSi, où dans chaque cas un atome de Co et un atome de Fe de l'interface ont été permutés sont représentées, sur la figure 7.5.

Nous pouvons constater que, pour les deux supercellules, les plans atomiques de Fe et de MnSi éloignés de l'interface ne sont pas affectés par la présence du défaut. Les plans atomiques CoFe appartenant originellement à l'alliage Co₂MnSi ont des courbes de DOS proches de celles calculées pour les cellules parfaites; seule la bande interdite des électrons de spin minoritaire est légèrement réduite et moins d'états électroniques de spin majoritaire sont présents entre -1 et -3 eV pour ce plan dans la supercellule contenant l'alliage Fe₂VAI. Les courbes de DOS des plans VAI et FeCo du côté Fe₂VAI de l'interface sont presque identiques à celles de la supercellule sans défaut. Dans la supercellule Fe₂TiSi/Co₂MnSi, la DOS des plans TiSi et FeCo adjacents à l'interface du côté Fe₂TiSi n'est pas influencée par la permutation atomique; seul le pic de DOS situé juste au dessus du niveau de Fermi pour le plan FeCo est légèrement réduit.

Concernant le plan atomique MnSi situé à l'interface de la supercellule Fe₂TiSi/Co₂MnSi, sa structure électronique est identique à celle calculée pour la supercellule sans défaut. Dans la supercellule Fe₂VAI/Co₂MnSi, ce plan est un peu plus affecté par la présence du défaut : moins d'états électroniques de spin majoritaire sont présents autour du niveau de Fermi et la bande interdite des électrons de spin minoritaire est réduite. Le pic de DOS des électrons de spin

minoritaire à 1.5 eV est aussi supprimé. Ce plan garde cependant sa demi-métallicité.

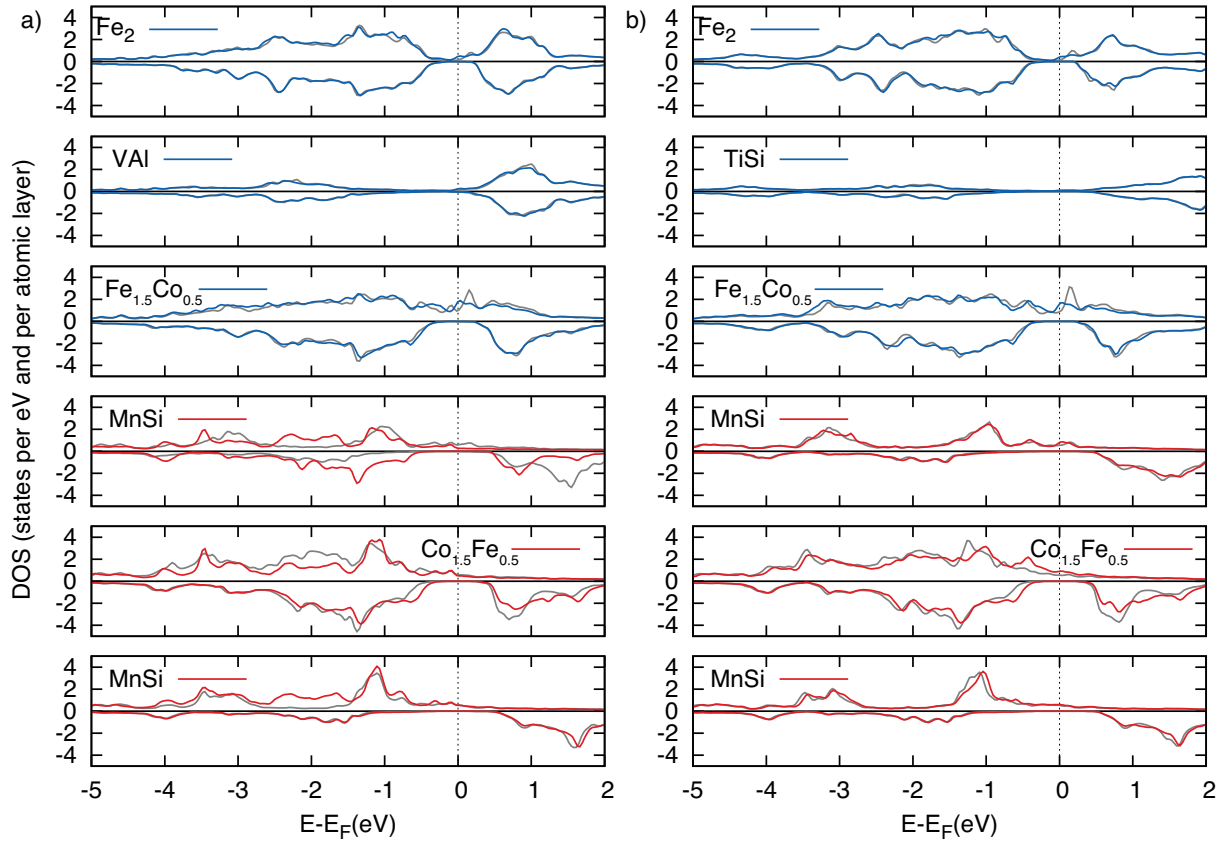


FIGURE 7.5 – Courbes de densité d'états par plan atomique autour de l'interface Fe_2/MnSi , où un atome de Fe et un atome de Co ont été permutés (figure 7.1.d), pour les supercellules : a) $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAL}$ et b) $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$. Les courbes de densité d'états des plans équivalents dans la supercellule sans défaut sont représentées en gris.

Moment magnétique de spin (μ_B par plan atomique et par groupe d'atomes)				
	$\text{Fe}_2\text{VAL}/\text{Co}_2\text{MnSi}$		$\text{Fe}_2\text{TiSi}/\text{Co}_2\text{MnSi}$	
	parfaite	$\text{Co} \leftrightarrow \text{Fe}$	parfaite	$\text{Co} \leftrightarrow \text{Fe}$
Fe_2	-0.045	-0.041	-0.021	0.415
VAL (TiSi)	-0.021	-0.0169	-0.0248	-0.038
Fe_2	0.294	–	0.283	–
$\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}$	–	0.687	–	0.690
MnSi	2.584	2.515	2.623	2.558
Co_2	2.091	–	2.109	–
$\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}$	–	1.964	–	1.985
MnSi	2.823	2.728	2.831	2.738

TABLE 7.5 – Moment magnétique de spin par plan atomique et par groupe d'atomes autour de l'interface Fe_2/MnSi des supercellules $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAL}$ et $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$, avec et sans défaut.

Les moments magnétiques de spin par plan atomique et par atome ou groupe d'atomes autour de l'interface Fe_2/MnSi des deux supercellules étudiées, sont répertoriés dans le tableau 7.5. Pour la cellule $\text{Fe}_2\text{VAL}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ possédant un défaut, nous pouvons voir que les moments magnétiques

de spin des plans les plus éloignés de l'interface du côté Fe_2VAl sont proches de ceux de la cellule parfaite. La plus grande variation de moment magnétique dans cette cellule est pour le plan de Fe qui est transformé en un plan de FeCo : dans ce cas, le moment magnétique de spin passe de 0.29 à 0.69 μ_B . Le plan de CoFe voit son moment magnétique de spin baisser de 6% par rapport à la valeur du plan de Co équivalent de la cellule parfaite. Le plan de MnSi le plus éloigné de l'interface voit son moment magnétique baisser de 3.5% à cause de la présence de l'atome de Fe dans le plan adjacent. Pour la seconde supercellule, les variations induites par une permutation atomique Co/Fe sont qualitativement équivalentes et seules de légères variations quantitatives existent par rapport à la supercellule $\text{Fe}_2\text{VAl/Co}_2\text{MnSi}$.

L'impact d'une permutation Co/Fe est donc plutôt mineur sur les propriétés physiques des deux supercellules. Cet échange, comme nous l'avons vu en section 7.1 est parmi les plus faciles à créer. Il a cependant peu de conséquences sur la demi-métallicité et sur les moments magnétiques de spin de l'interface et de l'électrode Co_2MnSi .

7.6 Permutations Mn/V ou Mn/Ti

Les courbes de densité d'états autour de l'interface Fe_2/MnSi des supercellules $\text{Fe}_2\text{VAl/Co}_2\text{MnSi}$ et $\text{Fe}_2\text{TiSi/Co}_2\text{MnSi}$, où dans chaque cas un atome de Mn d'interface et un atome de V (ou de Ti) ont été permutés sont représentées sur la figure 7.6.

Pour ce genre de défauts, la structure électronique des plans possédant un atome permuté est la plus distinctement affectée. Des états électroniques de spin majoritaire apparaissent au niveau de Fermi pour le plan atomique VAlMn de la **supercellule $\text{Co}_2\text{MnSi/Fe}_2\text{VAl}$** . Ce plan devient aussi clairement magnétique. Dans cette même supercellule, le pic de DOS des électrons de spin majoritaire à -1 eV est réduit et des états électroniques sont créés au dessus du niveau de Fermi pour le plan de MnSiV . Nous pouvons aussi constater que des états électroniques de spin majoritaire apparaissent au niveau de Fermi pour le plan de Fe plus éloigné de l'interface. Dans la supercellule **$\text{Fe}_2\text{TiSi/Co}_2\text{MnSi}$** , la permutation d'un atome de Mn et d'un atome de Ti de part et d'autre de l'interface produit des modifications de densité d'états similaires à celles produites par une permutation V/Mn dans l'autre supercellule.

	Moment magnétique de spin (μ_B par plan atomique et par groupe d'atomes)			
	$\text{Fe}_2\text{VAl/Co}_2\text{MnSi}$		$\text{Fe}_2\text{TiSi/Co}_2\text{MnSi}$	
	parfaite	$\text{V} \Leftrightarrow \text{Mn}$	parfaite	$\text{Ti} \Leftrightarrow \text{Mn}$
Fe_2	-0.045	-0.019	-0.021	0.036
VAl (TiSi)	-0.021	—	-0.025	—
$\text{V}_{0.5}\text{AlMn}_{0.5} (\text{Ti}_{0.5}\text{SiMn}_{0.5})$	—	1.147	—	1.156
Fe_2	0.294	0.472	0.283	0.523
MnSi	2.584	—	2.623	—
$\text{Mn}_{0.5}\text{SiV}_{0.5} (\text{MnSiTi})$	—	1.324	—	1.303
Co_2	2.091	2.011	2.109	1.974
MnSi	2.823	2.840	2.831	2.833

TABLE 7.6 – Moment magnétique de spin par plan atomique et par groupe d'atomes autour de l'interface Fe_2/MnSi des supercellules $\text{Co}_2\text{MnSi/Fe}_2\text{VAl}$ et $\text{Co}_2\text{MnSi/Fe}_2\text{TiSi}$, avec et sans défaut.

Les moments magnétiques de spin, par plan atomique et par atome ou groupe d'atomes autour de l'interface Fe_2/MnSi des deux supercellules étudiées ici, sont répertoriés dans le tableau 7.6. Nous pouvons voir que, pour les deux supercellules, les principales modifications se produisent pour les plans concernés par la permutation : le moment magnétique de spin du plan VAl (TiSi)

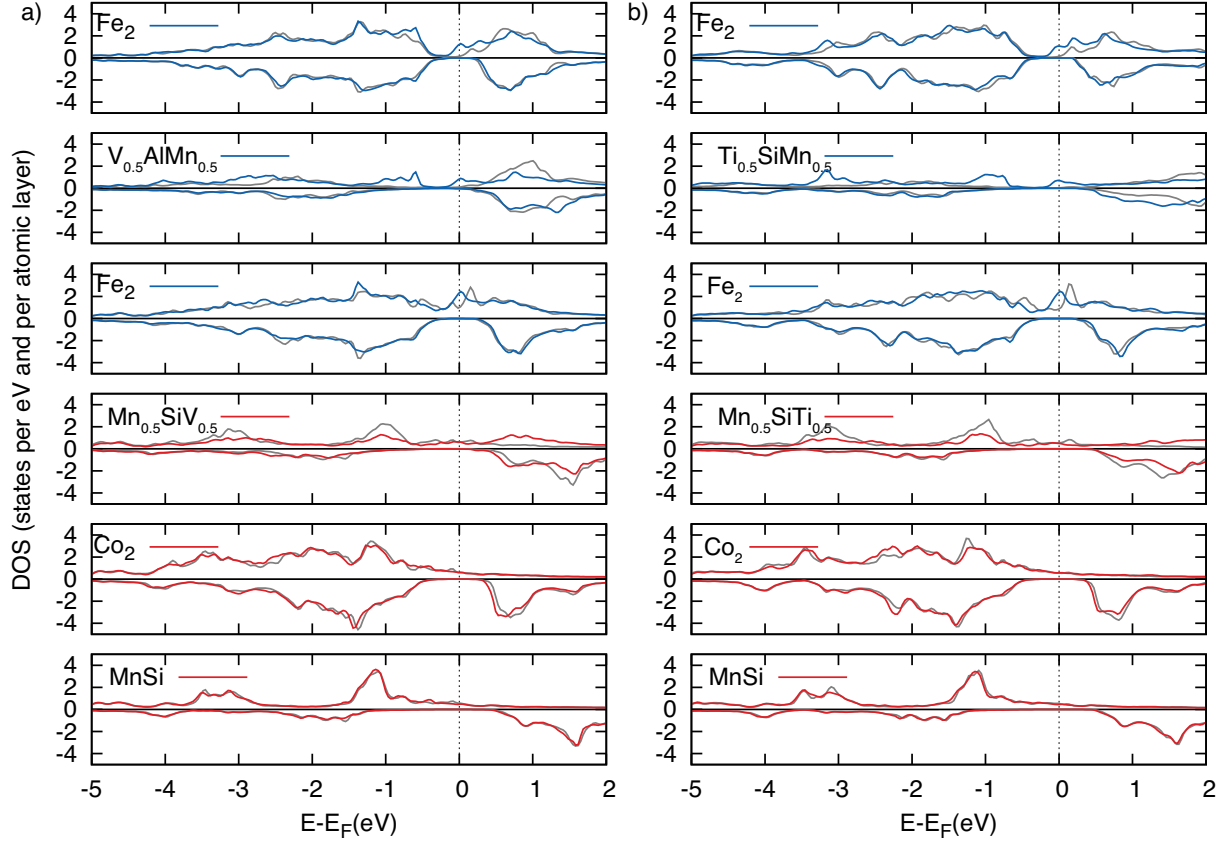


FIGURE 7.6 – Courbes de densité d'états par plan atomique autour de l'interface Fe_2/MnSi des supercellules : a) $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$ où un atome de V et un atome de Mn ont été permutés et b) $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$ où un atome de Ti et un atome de Fe ont été permutés (figure 7.1.e). Les courbes de densité d'états des plans équivalents dans la supercellule sans défaut sont représentées en gris.

augmente fortement et change de signe, passant de -0.021 (-0.025) à 1.147 (1.156) μ_B lorsqu'un atome de Mn y est présent. Le moment de spin du plan MnSi diminue lui de respectivement 48% dans la première hétérostructure et de 50% dans la seconde. Encore une fois, ce genre de défauts, énergétiquement favorable, n'a pas de forte conséquences sur les propriétés magnétiques et électroniques des supercellules $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$ et $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$. Il conserve cependant la grande polarisation en spin de l'interface.

7.7 Conclusion

Un résumé des résultats de ce chapitre est présenté dans le tableau 7.7. Pour la **supercellule** $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$, le seul défaut qui réduit considérablement la polarisation en spin de l'électrode proche de l'interface est la permutation Co/Mn. Ce défaut, possédant une énergie de création $0.98 \text{ eV}/a_0^2$, change le signe de la polarisation en spin au niveau de Fermi de la première bicouche de Co_2MnSi (-0.26%). Il réduit aussi significativement le moment magnétique de la bicouche d'interface de l'électrode. Que ce soit dans le matériau massif ou dans cette supercellule, un désordre de type D0_3 est donc particulièrement néfaste pour les propriétés électroniques de Co_2MnSi . Une permutation entre Mn et V conserve la grande polarisation en spin de l'électrode et augmente même la polarisation en spin de la première bicouche de l'espaceur, même si elle réduit le moment magnétique de l'électrode de $\approx 30\%$. Les autres défauts considérés, quelle que

Supercellule Co ₂ MnSi/Fe ₂ VAl					
	P(E_F) bicouche interface côté CMS (%)	P(E_F) bicouche interface côté FVA (%)	M_S bicouche interface côté CMS (μ_B/f.u.)	M_S bicouche interface côté FVA (μ_B/f.u.)	E_c (eV/a_0^2)
Sans défaut	98,4	89,4	4.68	0.27	–
Fe \leftrightarrow Mn	91.7	88.35	4.64	0.43	0.237
Co \leftrightarrow Mn	-0.26	58.11	3.01	0.60	0.981
V \leftrightarrow Fe	86.53	58.01	4.32	0.98	1.361
Co \leftrightarrow Fe	99.10	94.28	4.48	0.67	0.162
Mn \leftrightarrow V	97.05	97.32	3.33	1.62	0.317
Supercellule Co ₂ MnSi/Fe ₂ TiSi					
	P(E_F) bicouche interface côté CMS (%)	P(E_F) bicouche interface côté FTS (%)	M_S bicouche interface côté CMS (μ_B/f.u.)	M_S bicouche interface côté FTS (μ_B/f.u.)	E_c (eV/a_0^2)
Sans défaut	100	100	4.73	0.26	–
Fe \leftrightarrow Mn	100	100	4.69	0.37	0.303
Co \leftrightarrow Mn	91.68	97.27	2.02	0.36	1.015
Ti \leftrightarrow Fe	36,80	18,91	4.53	1.88	2.258
Co \leftrightarrow Fe	100	100	4.54	0.65	0.186
Mn \leftrightarrow Ti	100	100	3.28	1.68	0.203

TABLE 7.7 – Polarisation en spin au niveau de Fermi et moments magnétiques de spin des bicouches les plus proches des interfaces Fe₂/MnSi des supercellules Co₂MnSi/Fe₂VAl et Co₂MnSi/Fe₂TiSi avec et sans défauts structuraux. L'énergie de création du défaut est aussi renseignée sur ce tableau. Lorsqu'un défaut est présent, la composition chimique des bicouches de l'interface est modifiée. Les compositions chimiques plan par plan n'ont pas été répertoriées dans ce tableau, par souci de lisibilité. Pour connaître la composition exacte de ces plans atomiques, il faudra se reporter aux sections précédentes.

soit leur énergie de création, ne dégradent pas significativement les propriétés de la multicouche. Ils réduisent généralement légèrement la polarisation en spin au niveau de Fermi de la première bicouche de l'électrode et de l'espaceur métallique.

Pour la **supercellule Co₂MnSi/Fe₂TiSi**, le défaut le plus handicapant pour la polarisation en spin au niveau de Fermi est aussi le moins stable : la permutation Ti/Fe, dont l'énergie de création vaut 2.25 eV/ a_0^2 , réduit fortement la polarisation en spin de la première bicouche de l'électrode (36.8%) et de l'espaceur (18,9%). Le moment magnétique total de la bicouche de l'électrode n'est par contre réduit que de 0.20 μ_B /f.u. Dans cette multicouche, un désordre de type D0₃ (Co \leftrightarrow Mn) n'a pas autant d'impact sur la polarisation en spin des bicouches de l'interface : elle est respectivement réduite de ≈ 8 et $\approx 3\%$ pour la première bicouche de l'électrode et l'espaceur. Tous les autres défauts n'affectent pas la demi-métallicité de l'interface, ils réduisent cependant légèrement le moment magnétique total de la première bicouche de l'électrode.

Comme pour les alliages d'Heusler massifs, nous avons donc pu voir que les propriétés physiques de ces hétérostructures étaient sensibles au désordre chimique. Certaines permutations atomiques étudiées dans cette section ont, en effet, un fort impact sur la demi-métallicité de l'électrode de Co₂MnSi à l'interface et sur les caractéristiques de l'espaceur, qu'il soit isolant ou métallique. L'apparition inévitable de défauts structuraux est donc on ne peut plus néfaste pour les caractéristiques de ces interfaces tout-Heusler. Nous restons cependant persuadés, au vu de l'augmentation constante de la qualité cristalline des couches minces étudiées expérimentalement, que l'utilisation de ces hétérostructures représente une option crédible et prometteuse pour l'optimisation des dispositifs usuels d'électronique de spin. De plus, les défauts les plus susceptibles de détruire la demi-métallicité de l'interface sont ceux qui sont les plus difficiles à créer.

Pour compléter l'étude, l'impact de permutations proches de l'interface et faisant interve-

nir des atomes de Si et d'aluminium restent à étudier. Des défauts structuraux ponctuels hors stœchiométrie (anti-sites, lacunes) pourraient également être analysés, ainsi que des défauts d'empilement. Une étude KKR, analogue à celles conduites dans la partie II de cette thèse, sur l'alliage massif d'interface Fe_2MnSi pourrait également être envisagée, afin de maximiser le nombre de défauts considérés.

Conclusions générales et perspectives

Après avoir décrit l'état de l'art et les outils employés dans la partie I, cette thèse a essayé de remplir au mieux les deux objectifs suivants : comprendre comment les défauts structuraux pouvaient affecter les propriétés électroniques exceptionnelles d'alliages d'Heusler magnétiques (partie II) et proposer des multicouches innovantes pour l'électronique de spin, constituées exclusivement d'alliages d'Heusler (partie III).

- Dans la **partie II** de cette thèse, nous avons majoritairement étudié l'impact de désordres chimiques partiels et totaux sur les propriétés électroniques et magnétiques d'alliages d'Heusler massifs à base de Co (de formule générale Co_2AB).

Dans le **chapitre 3**, les modifications induites par des **désordres partiels de type D0₃, B2 et A2** sur les propriétés du **full-Heusler demi-métallique Co₂MnSi** ont été étudiées en fonction du taux de désordre. Ces calculs ont permis de montrer que les désordres impliquant des permutations Co/Mn (phases partiellement D0₃) étaient surement responsables de l'écart qualitatif entre les valeurs calculées pour une phase L2₁ parfaitement ordonnée et les mesures effectuées sur des échantillons réels présentant potentiellement du désordre. Ce type de permutations atomiques, repéré expérimentalement mais jamais étudié numériquement, est énergétiquement plus stable, pour un même taux d'atomes de Mn échangés pour la phase partiellement D0₃ que pour la phase partiellement B2 (permutations Mn/Si) à faible taux de désordre. Dans tous les cas, la phase L2₁ est la plus stable et les phases partiellement ou totalement désordonnées de type A2 sont énergétiquement les moins stables. La densité d'états au niveau de Fermi de l'alliage n'est pas modifiée pour un désordre partiel de type B2 ; pour les autres désordres, la densité d'états des électrons de spin majoritaire change peu, alors que celle des électrons de spin minoritaire augmente fortement avec le taux de désordre. Cela provoque un changement de signe de la polarisation en spin au niveau de Fermi, à partir d'un relativement faible taux de désordre de type D0₃ ou A2. C'est pour les désordres partiels de type D0₃ que le moment magnétique diminue le plus. Il décroît presque linéairement entre les phases L2₁ ($\approx 5\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$) et D0₃ ($\approx 3\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$). Ces variations sont surtout dues au moment magnétique de spin des atomes de Mn, qui est faible quand ces atomes sont en site X. Le coefficient d'amortissement de Gilbert est presque constant, quel que soit le taux de désordre de type B2, alors qu'il augmente très fortement dès qu'un faible taux de désordre de type D0₃ est introduit, à cause de l'apparition d'états dans la bande interdite des électrons de spin minoritaire. Un désordre de type D0₃, qui est le plus facile à former, peut donc détériorer les propriétés exceptionnelles de l'alliage Co₂MnSi : demi-métallicité supprimée quel que soit le taux de désordre, moment magnétique réduit et coefficient d'amortissement plus grand. Ces résultats ont été publiés dans la référence [241].

Dans la suite de ce chapitre, l'effet cumulé de **déformations tétraгонаles** (pouvant résulter de l'épitaxie de Co₂MnSi sur un substrat avec un paramètre de maille légèrement différent) et de désordres chimiques a été étudié. Nos calculs ont montré que l'effet d'une déformation tétraгонаle, bien que mineur sur les phases D0₃ et A2, peut engendrer une forte augmentation du paramètre d'amortissement de Gilbert et de la densité d'états au niveau de Fermi, ainsi qu'une baisse de l'aimantation pour les phases L2₁ et B2. Cette étude a été publiée dans la référence [242].

Finalement, nous avons montré que des **lacunes** provoquent une augmentation de α et une baisse de l'aimantation de Co_2MnSi ; ces effets sont cependant mineurs, en comparaison de ceux dus au désordre et aux déformations tétraгонаles.

Pour chaque type de défauts étudiés dans ce chapitre, nous avons **expliqué les variations du paramètre d'amortissement de Gilbert en termes des variations de l'aimantation et de la densité d'états au niveau de Fermi, grâce à un modèle proposé par Kamberský** [44].

Dans le **chapitre 4**, l'étude de désordres chimiques partiels réalisée pour Co_2MnSi a été reconduite pour les alliages full-Heusler **Co_2FeAl , Co_2MnSn et Co_2MnAl** . Les divers résultats obtenus ont été comparés entre eux et les tendances constatées pour l'alliage Co_2MnSi se sont confirmées : les désordres partiels de type B2 (moins difficiles à former pour Co_2FeAl et Co_2MnAl) ont un impact limité sur les propriétés électroniques ; les désordres partiels de type D0₃ (moins difficiles à former pour Co_2MnSn) ont par contre de fortes conséquences sur les caractéristiques physiques des alliages d'Heusler, tout comme les désordres partiels de type A2. Dans ce chapitre, cependant, les arguments avancés pour décrire les variations du coefficient d'amortissement de Gilbert de Co_2MnSi n'ont pas toujours pu être appliqués. La comparaison entre ces trois alliages a mis en avant l'intérêt potentiel du full-Heusler Co_2MnSn pour être intégré en tant qu'électrode dans des jonctions tunnel magnétiques. Même si cet alliage n'est pas demi-métallique (polarisation en spin au niveau de Fermi de $\approx 70\%$ pour la phase L2₁), il dispose d'un faible amortissement de Gilbert ($\alpha < 1 \times 10^{-3}$), d'un grand moment magnétique ($\approx 5\mu_B/\text{f.u.}$) et surtout d'un désaccord paramétrique d'à peine 0.77% avec MgO. De plus, parmi tous les alliages étudiés dans cette partie, il est celui pour lequel il est le plus coûteux, énergétiquement, de créer un désordre partiel. Nous postulons donc qu'il est moins sensible au désordre que les autres alliages d'Heusler étudiés dans cette thèse.

- La **partie III** de cette thèse est dédiée à l'étude des propriétés de multicouches fabriquées entièrement à partir d'alliages d'Heusler pour l'électronique de spin. Dans cette partie, des interfaces entre le **demi-métal Co_2MnSi et un alliage d'Heusler métallique ou semi-conducteur non-magnétique** ont été étudiées en vue de leur utilisation dans des **vannes de spin**, des **jonctions tunnel magnétiques** ou des dispositifs d'**injection de spin**. Dans les chapitres 5 et 6, des interfaces structurellement parfaites ont été abordées et les propriétés de l'interface Fe_2/MnSi (présente dans plusieurs multicouches étudiées dans ces deux chapitres) se sont révélées idéales. Dans le chapitre 7, des défauts autour de l'interface Fe_2/MnSi ont été envisagés.

Le **chapitre 5** est consacré à l'étude d'interfaces associant l'alliage demi-métallique **Co_2MnSi** et soit l'alliage full-Heusler **Fe_2VAl** , soit l'alliage half-Heusler **RhNiSi** .

Dans le **chapitre 6**, ce sont quatre interfaces issues des multicouches "tout-Heusler" **$\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$ et $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{CoTiAs}$** qui ont été étudiées, où Fe_2TiSi et CoTiAs sont respectivement des alliages full et half-Heusler semi-conducteurs non magnétiques.

Parmi toutes les interfaces étudiées dans ces deux chapitres, l'**interface Fe_2/MnSi** , présente dans les supercellules $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$ et $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$, nous est apparue comme particulièrement prometteuse pour être introduite dans des dispositifs d'électronique de spin : elle possède en effet, dans les deux cas, une forte polarisation en spin au niveau de Fermi ($> 98\%$), ne montre aucune couche magnétique morte et des variations de distance entre plans atomiques faibles ($\approx 3\%$). Une vanne de spin constituée d'une tricouche $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}/\text{Co}_2\text{MnSi}$, ou une jonction tunnel magnétique $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}/\text{Co}_2\text{MnSi}$, possédant des interfaces Fe_2/MnSi ont donc théoriquement toutes les caractéristiques nécessaires pour présenter de grands rapports de magnétorésistance.

Finalement, dans le **chapitre 7**, nous avons étudié l'impact de **permutations atomiques** proches de l'interface **Fe_2/MnSi** , susceptible de présenter des propriétés exceptionnelles dans les

multicouches des supercellules $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$ et $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$. Dans chaque cas, l'énergie de création du défaut, la structure électronique et les moments magnétiques des plans proches de l'interface Fe_2/MnSi ont été étudiés : les seuls défauts néfastes pour les propriétés de cette interface sont les permutations V/Fe, Ti/Fe et Co/Mn qui réduisent localement la polarisation en spin au niveau de Fermi et le moment magnétique de l'électrode. Ces permutations sont cependant les moins probables énergétiquement.

- En guise de **perspective**, nous suggérons d'étendre l'étude expérimentale publiée dans la référence [243], où nos résultats numériques ont servi à interpréter les variations de propriétés physiques d'échantillons de Co_2MnSi (déposés sur MgO) présentant plusieurs taux de désordre chimique (induits par irradiation d'ions légers H^+). Cette étude mériterait d'être approfondie : elle pourrait par exemple être reconduite en déposant Co_2MnSi sur plusieurs substrats, avec des paramètres de maille différents, afin de voir l'effet cumulé des déformations tétraogonales et du désordre chimique. Cette étude pourrait aussi être étendue aux alliages d'Heusler du chapitre 4, afin de vérifier plus globalement la validité de notre approche.

Une extension naturelle du travail réalisé dans les chapitres 3 et 4 serait d'effectuer des calculs de type Monte-Carlo, à partir des intégrales d'échange que nous avons calculées, afin de pouvoir accéder à la valeur de la température de Curie ou à la valeur de la constante d'échange A à température ambiante [46]. De manière analogue, la méthode développée dans le code SPRKKR et permettant d'étudier la variation du coefficient d'amortissement de Gilbert en fonction de la température pourrait être utilisée [47]. La réalisation de ces tâches simplifierait grandement nos comparaisons avec les travaux expérimentaux, qui sont rarement effectués à basse température. Reprendre une partie de nos calculs avec d'autres fonctionnelles serait aussi une perspective à envisager [300].

Des calculs de transport électronique et des expériences de magnétorésistance sur les systèmes présentés dans les chapitres 5 et 6 pourraient élégamment venir compléter notre étude. Reprendre ce type de calculs avec de nouveaux alliages full-Heusler isolants possédant une bande interdite plus grande, ainsi qu'avec de nouveaux couples d'alliages pour lesquels l'alliage d'interface serait demi-métallique serait également intéressant. Une étude approfondie de la stabilité des interfaces pourrait être effectuée. Finalement, l'impact d'autres défauts structuraux (défauts d'empilement, anti-site, lacunes,...) à l'interface Fe_2/MnSi pourrait être calculé.

Nous espérons que les travaux présentés tout au long de cette thèse pourront non seulement aider des équipes expérimentales à expliquer leurs mesures, mais aussi inspirer de nouveaux travaux de recherche innovants.

Appendices

Annexe A

Dynamique de l'aimantation

Dans cette annexe, nous allons décrire l'évolution temporelle de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique soumis à un champ magnétique effectif. Nous commencerons par présenter l'équation phénoménologique décrivant l'amortissement de la précession magnétique et le coefficient caractéristique de cette dissipation : le paramètre d'amortissement de Gilbert α . Nous étudierons finalement les phénomènes microscopiques engendrant cette dissipation.

A.1 L'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert

Historiquement, Landau et Lifshitz proposent, en 1935, la première équation phénoménologique décrivant la dynamique de l'aimantation \mathbf{M} sous l'effet d'un champ magnétique effectif \mathbf{H}_{eff} [308]. Cette équation, même si elle parvient à retranscrire la dynamique de systèmes physiques à faible amortissement, ne permet pas d'étudier des couches minces avec un amortissement plus important. Afin de compléter la théorie amorcée par Landau et Lifshitz, en proposant un formalisme phénoménologique étendu et adapté à l'étude de systèmes avec un amortissement plus large, Thomas L. Gilbert dérive, en 1955, grâce à une étude lagrangienne, l'équation A.1. [309] La nouvelle formulation de l'amortissement, introduit phénoménologiquement comme une force visqueuse proportionnelle à la dérivée temporelle des coordonnées de l'aimantation, a su montrer un très bon accord avec l'expérience et l'équation proposée par Gilbert est maintenant largement acceptée par la communauté scientifique. Cette équation, communément appelée équation de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG), se présente sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\mu_0 \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} + \mathbf{M} \times \frac{\alpha}{\gamma M_S} \frac{d\mathbf{M}}{dt} \quad (\text{A.1})$$

où α est l'amortissement adimensionnel de Gilbert, M_S l'aimantation à saturation, $\gamma = g \frac{e}{2m_e}$ est le facteur gyromagnétique d'un électron de masse m_e et de charge $-e$, finalement, g est le facteur de Landé adimensionnel. Les équations de Landau-Lifshitz et de LLG sont équivalentes lorsque l'amortissement α est faible ($\alpha \ll 1$). Pour plus de détails sur ces équations et le lien existant entre les deux, voir les références [310, 311, 312].

Ce modèle est complété par Slonczewski en 1996, afin de prendre aussi en compte l'effet induit par un courant polarisé en spin sur l'aimantation. L'introduction de ce phénomène par un terme additionnel \mathbf{T} , appelé couple transfert de spin, dans la dynamique de l'aimantation aboutit à l'équation LLGS [313] (Landau-Lifshitz-Gilbert-Slonczewski) présentée ci-dessous :

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\mu_0 \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} + \mathbf{M} \times \frac{\alpha}{\gamma M_S} \frac{d\mathbf{M}}{dt} + \mathbf{T} \quad (\text{A.2})$$

L'application d'un champ magnétique effectif \mathbf{H}_{eff} sur un matériau ferromagnétique va provoquer la mise en précession de l'aimantation autour de ce champ. La dissipation de cette précession magnétique va être caractérisée par le paramètre d'amortissement de Gilbert α du système :

Dans l'équation A.2, le terme $-\mu_0 \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}$ décrit la précession de l'aimantation autour de sa position d'équilibre. Le terme $\mathbf{M} \times \frac{\alpha}{\gamma M_S} \frac{d\mathbf{M}}{dt}$ décrit quant à lui l'amortissement du système, il est caractérisé par la constante α et tend à réduire l'amplitude des oscillations au cours du temps, jusqu'à ce que l'aimantation rejoigne sa position d'équilibre. Finalement, le terme \mathbf{T} représente le couple exercé sur l'aimantation par l'éventuelle application d'un courant électrique polarisé en spin dans le matériau. Plus de détails sur ce dernier terme, non-détaillé ici, sont disponibles dans la référence [313]. Tous les termes de l'équation A.2 sont représentés graphiquement sur la figure A.1.

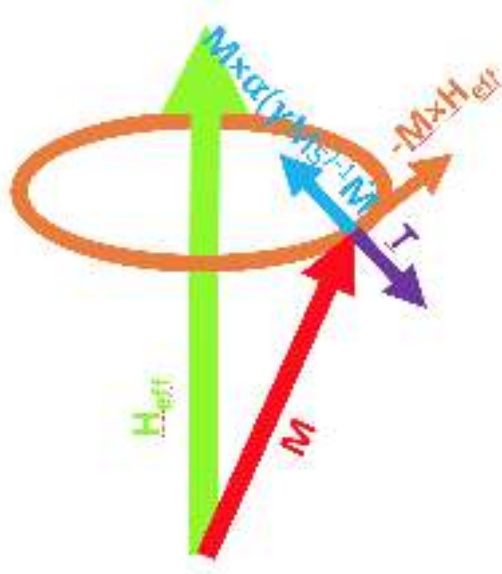


FIGURE A.1 – Précession de l'aimantation \mathbf{M} d'un matériau ferromagnétique autour d'un champ magnétique effectif \mathbf{H}_{eff} .

Dans les deux équations présentées en amont, la dynamique du système va être presque entièrement caractérisée par le paramètre d'amortissement de Gilbert α . Cette quantité est en effet primordiale pour diverses applications. Nous pouvons par exemple voir sur la figure A.1, que plus l'amortissement de Gilbert est faible, plus il sera facile de retourner l'aimantation par application d'un couple de transfert de spin. Cette façon de retourner l'aimantation d'une électrode magnétique représente une des applications les plus prometteuse dans la recherche et les développements en électronique de spin. Un faible amortissement de Gilbert permet également de faciliter la précession de l'aimantation dans des oscillateurs à transfert de spin.

L'amortissement de Gilbert est un paramètre phénoménologique, mais nous pouvons tout de même identifier et quantifier les principaux processus microscopiques contribuant à l'amortissement de la précession. La liste des contributions et l'amplitude de chacune d'elles dans le phénomène de dissipation est toujours en discussion, mais de nombreuses études ont caractérisé ces processus afin de non seulement pouvoir comprendre cette complexe relaxation, mais aussi afin de pouvoir prédire théoriquement la valeur du coefficient d'amortissement de Gilbert. La section A.2 est donc naturellement consacrée à la description physique des mécanismes engendrant la dissipation de la précession magnétique et contribuant à α . La section A.3 décrira le célèbre modèle proposé par Kamberský pour rendre compte de la contribution à l'amortissement résultant du couplage spin-orbite. La méthode employée durant cette thèse pour calculer numé-

riquement et de façon totalement *ab initio* l'amortissement de Gilbert a déjà été décrite dans la section 2.4.6.

Avant de continuer, nous devons toutefois noter que les équations LLG et LLGS sont principalement valides pour de faibles oscillations de l'aimantation ; elle sont totalement adaptées à décrire les expériences de résonance ferromagnétique [314]. Pour des oscillations de plus large amplitude, d'autres modèles doivent être considérés, comme par exemple celui de Bloch Bloembergen [315].

A.2 Phénomènes microscopiques responsables de la dissipation de la précession de l'aimantation

Dans un échantillon ferromagnétique, l'amortissement magnétique résulte des couplages entre les modes magnétiques (principalement les ondes de spin des électrons) et les modes non-magnétiques (vibrations du cristal, électrons de conduction) du système. Ces couplages permettent le transfert de l'énergie d'un type de mode à l'autre. Ce transfert d'énergie va préférentiellement des modes magnétiques, qui sont excités lors d'expériences de dynamique de l'aimantation, aux modes non-magnétiques.

La compréhension et la quantification des mécanismes conduisant à l'amortissement de la précession magnétique sont des tâches complexes qui, après presque un siècle de travaux, font toujours débat au sein de la communauté. Cette section contient une succincte description des principaux phénomènes contribuant à l'amortissement de Gilbert. Des discussions plus exhaustives sur le sujet peuvent être trouvées dans les références [316, 317].

Expérimentalement, le coefficient d'amortissement de Gilbert est généralement déduit d'expériences de résonance ferromagnétique [314] (FMR) où deux types de contributions peuvent être distinguées : les contributions extrinsèques résultant des imperfections et des inhomogénéités de l'échantillon et les contributions intrinsèques, inhérentes au matériau et présentes même dans un échantillon structuellement parfait. Dans cette section, la même décomposition sera employée, avec la présentation successive des contributions extrinsèques et intrinsèques. Dans la section A.3, nous nous focaliserons sur les contributions intrinsèques résultant du couplage spin-orbite, car ces dernières sont les seules calculables de façon *ab initio* à l'heure actuelle.

A.2.1 Effets extrinsèques

Les contributions extrinsèques à l'amortissement de Gilbert résultent des divers défauts cristallins de l'échantillon considéré : défauts ponctuels, inhomogénéité structurale induite par le substrat, effets d'interface,... Ces imperfections vont induire une variation spatiale des propriétés magnétiques : les fluctuations magnétiques à courte portée vont conduire à des diffusions à deux magnons, alors que les fluctuations magnétiques à longue portée vont conduire à un élargissement de la largeur de raie de résonance magnétique, dû à la superposition de résonances locales. [318] Ces deux cas limites (diffusions à deux magnons et résonances locales) ont été respectivement étudiés dans les références [319, 320, 321] et [318].

a) Résonances locales

Dans ce cas limite, où les inhomogénéités magnétiques sont larges et fortes, l'échantillon est considéré comme un ensemble de grains magnétiques décorrélés qui sont simultanément mesurés par FMR. Ces grains vont être soumis au même champ magnétique externe ; cependant, les fréquences de résonance de la précession de l'aimantation vont être légèrement différentes d'un

grain à l'autre, à cause de la présence aléatoire de défauts locaux dans ces structures magnétiques indépendantes. Il en résulte une dispersion de la fréquence de résonance mesurée qui se traduit, quand le champ effectif appliqué est aligné avec l'aimantation à l'équilibre, par la dépendance linéaire suivante de la largeur à mi-hauteur ΔH de la raie de résonance en fonction de la fréquence de résonance ω :

$$\Delta H(\omega) = \Delta H(0) + \frac{2\alpha\omega}{\sqrt{3}\gamma} \quad (\text{A.3})$$

$\Delta H(0)$ est une constante dans cette équation. La variation linéaire de ΔH avec la fréquence de résonance nous permet donc de déterminer le coefficient d'amortissement de Gilbert du système, mais aussi d'avoir une information sur les contributions extrinsèques. En effet, l'ordonnée à l'origine $\Delta H(0)$ n'intervient pas dans la mesure du coefficient d'amortissement de la précession, mais elle est par contre caractéristique de la diffusion du champ de résonance due à toutes les inhomogénéités structurales présentes dans l'échantillon. Un exemple d'extraction de l'amortissement est représenté sur la figure A.2.

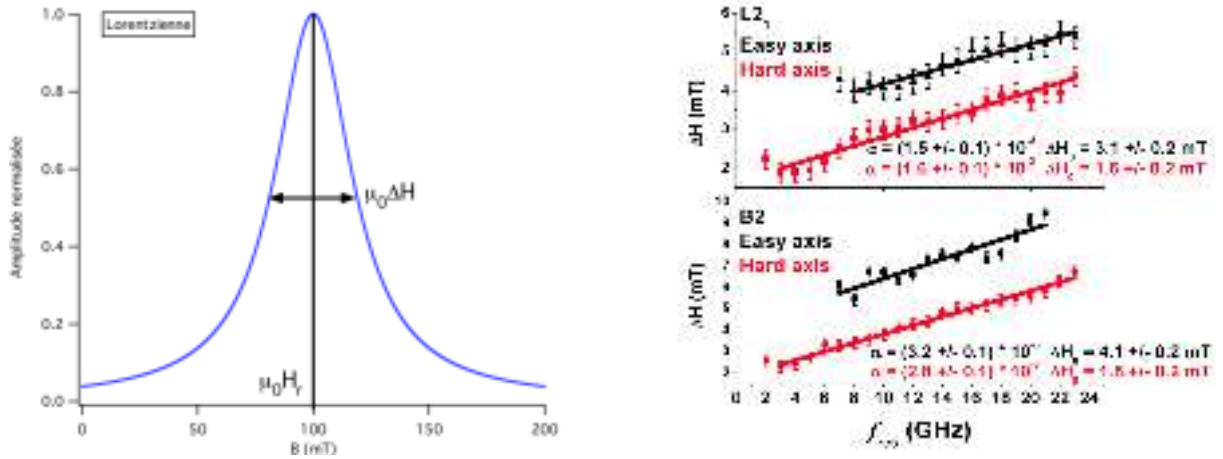


FIGURE A.2 – a) Courbe lorentzienne obtenue en faisant varier le champs magnétique appliqué B et en gardant la fréquence de résonance ω constante lors d'une expérience de FMR (image issue de la Ref [322]) ; b) Dépendance de la largeur à mi-hauteur de la raie de résonance mesurée en fonction de la fréquence de résonance d'un alliage de Co_2MnSi en phase $L2_1$ et du même alliage en phase B2. Dans les deux cas, les mesures sont faites pour une aimantation orientée selon l'axe de difficile et de facile aimantation. L'amortissement de Gilbert α est extrait via l'équation A.3 (image issue de la Ref [243]).

L'hypothèse essentielle du modèle de résonances locales est donc que les régions magnétiques voisines du film mince interagissent peu. Cette hypothèse peut sembler infondée car des interactions d'échange et dipolaires non négligeables sont les caractéristiques intrinsèques d'une couche mince ferromagnétique. Cependant, expérimentalement, la dépendance en fréquence de la largeur du pic de résonance magnétique de nombreuses couches minces est souvent approximativement linéaire, corroborant l'approximation qui vient d'être décrite [323, 324, 325].

b) Diffusion à deux magnons

Dans cette sous-section, nous nous intéressons à un échantillon constitué d'un seul domaine magnétique. Dans cet échantillon ferromagnétique, l'interaction d'échange couple fortement les spins proches en leur imposant un alignement parallèle. Lors d'une mesure FMR, les excitations

magnétiques du système vont donc être collectives, à cause du fort couplage entre le spin des électrons et non plus une somme d'excitations individuelles. Ces excitations sont appelées magnons et sont les modes normaux du système. Dans un système sans imperfection, ils peuvent être décrits dans l'espace des \mathbf{k} grâce à la périodicité du réseau et l'énergie magnétique du système peut s'écrire, en seconde quantification, comme une somme sur ces différents modes :

$$H_M = \hbar\omega_0 b_0 b_0^\dagger + \hbar \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger \quad (\text{A.4})$$

où $b_{\mathbf{q}}$ et $b_{\mathbf{q}}^\dagger$ sont respectivement les opérateurs d'annihilation et de création d'un magnon, \mathbf{q} est le vecteur d'onde du magnon. Le mode de précession uniforme et celui caractérisé par $\mathbf{q} = 0$. L'hamiltonien présenté en amont (équation A.4) est diagonal en \mathbf{q} : il n'autorise donc pas de diffusion entre ses différents modes, car il est dépourvu d'interactions. Nous devons cependant noter qu'il peut exister des modes magnétiques non-uniformes dégénérés avec le mode uniforme. C'est d'ailleurs une condition nécessaire à la diffusion à deux magnons [320]. Dans un système réel présentant des inhomogénéités, l'hamiltonien va comporter des éléments non diagonaux :

$$H_M = \hbar\omega_0 b_0 b_0^\dagger + \hbar \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger + \sum_{\mathbf{qp}} [M_{\mathbf{qp}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{p}} + M_{\mathbf{qp}}^* b_{\mathbf{p}}^\dagger b_{\mathbf{q}}] \quad (\text{A.5})$$

Ces interactions vont donc permettre la diffusion entre les différents modes de même énergie. Les nouveaux états propres de l'hamiltonien sont donc naturellement des combinaisons linéaires des anciens, et le taux de transition d'un mode \mathbf{q} vers les autres modes est donné par la règle d'or de Fermi :

$$W_{\mathbf{q}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}} |M_{\mathbf{qp}}|^2 \delta(\hbar\omega_{\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{p}}) \quad (\text{A.6})$$

Dans la diffusion à deux magnons, le mode uniforme n'est donc plus un état propre du système à cause des défauts ponctuels de l'échantillon. Il est en effet diffusé et partiellement transformé par les défauts en modes non uniformes de mêmes énergies, qui vont se déphaser entre eux. Il n'y a donc pas ici, à proprement parler, de contribution à l'amortissement de Gilbert puisque qu'aucune énergie n'est transférée hors du système magnétique, elle est simplement transmise du mode uniforme vers d'autres modes magnétiques. Ce type de diffusion va néanmoins intervenir dans une mesure FMR puisque cet appareil ne peut mesurer que le mode uniforme. La contribution de la diffusion à deux magnons à la largeur à mi-hauteur mesurée par FMR, ΔH , est donnée par le taux de décroissance du mode uniforme :

$$\Delta\omega = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{p}} |M_{0\mathbf{p}}|^2 \delta(\hbar\omega_0 - \hbar\omega_{\mathbf{p}}) \quad (\text{A.7})$$

où la fonction de Dirac impose la dégénérescence du mode d'arrivée et du mode uniforme. La valeur des éléments de matrice $M_{0\mathbf{p}}$ dépend des composantes de Fourier caractéristiques de l'impureté. Cette contribution peut néanmoins être mesurée et soustraite avec la méthode adéquate, afin d'être sans conséquences sur la mesure du coefficient d'amortissement de Gilbert [326].

A.2.2 Effets intrinsèques

Les contributions intrinsèques à l'amortissement de Gilbert correspondent aux phénomènes de dissipation de l'énergie magnétique qui assurent un retour de l'aimantation à sa position d'équilibre et qui sont présents dans tous les systèmes ferromagnétiques, y compris les échantillons cristallographiquement parfaits.

a) Diffusion phonon-magnon

Un phonon est un déplacement collectif des atomes (ou ions, dans un solide ionique) par rapport à leurs positions d'équilibre, menant à des modes de vibration du cristal périodique. Ces déviations corrélées des noyaux introduisent, via les interactions Coulombienne et dipolaire, des variations dans les phases des ondes de spin menant à de l'amortissement via un phénomène de décohérence. De même, la précession des spins aura tendance, via ces mêmes interactions, à périodiquement attirer ou repousser les atomes voisins et à mener à la création de phonons en transformant de l'énergie magnétique en énergie de vibration.

De nombreuses équipes ont étudié ces phénomènes, mais nous ne donnerons ici qu'une expression de l'amortissement de Gilbert engendré par les phonons, tirée de calculs effectués par Suhl [327], applicable aux systèmes pour lesquels l'aimantation et les contraintes du réseau cristallin sont homogènes :

$$\alpha_{phonon} = \frac{2\eta\gamma}{M_S} \left(\frac{B_2(1+\mu)}{E} \right)^2 \quad (\text{A.8})$$

où η est la viscosité des phonons, B_2 est la constante de cisaillement magnéto-élastique, E le module de Young et μ le coefficient de Poisson. Cette contribution est néanmoins censée être faible dans les composés qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse. En effet, il a été prouvé théoriquement que l'amortissement résultant des couplages entre les vibrations de la maille et l'aimantation est considéré comme faible dans les matériaux ferromagnétiques à base de métaux de transition [328].

b) Courants de Foucault

La fréquence de précession de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique est de l'ordre du GHz lors d'une mesure FMR. La loi de Faraday ($\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$) nous impose que le champ magnétique en rotation va induire un champ électrique circulaire qui va induire des courants de Foucault. Ce phénomène va donc transférer une partie de l'énergie de la précession uniforme vers les orbites électroniques et donc contribuer à l'amortissement magnétique. La contribution à l'amortissement de Gilbert des courants de Foucault, α_F , est proportionnelle au carré de l'épaisseur de la couche : $\alpha_F \propto d^2$. Cette contribution est donc en général négligée dans les couches minces (pour $d < 10$ nm) [329, 330].

c) Amortissement dû aux rayonnements électromagnétiques

En physique classique, la précession d'une charge en mouvement circulaire produit un rayonnement qui va amortir la précession. De même, la précession de l'aimantation va agir comme une antenne et transformer de l'énergie magnétique en rayonnement, ce qui aura pour conséquence d'amortir la précession. Cette contribution à l'amortissement de Gilbert est présente dans tous les matériaux magnétiques, elle est cependant très faible et sera donc le plus souvent négligée [331].

d) Amortissement dû à l'interaction spin-orbite

Une des contributions principales de l'amortissement de la précession magnétique dans les matériaux ferromagnétiques résulte de l'effet couplé de l'interaction spin-orbite et d'éléments de diffusion entre le cristal et les électrons.

Au cours du temps, de nombreux modèles ont été proposés pour décrire la contribution des effets de l'interaction spin-orbite à la dissipation de la précession de l'aimantation. Le modèle

d'échange s - d (ou s - p), qui se base sur une description différente des électrons magnétiques localisés d et des électrons délocalisés s et p , en est un exemple. Dans ce modèle, la dissipation de l'énergie magnétique découle d'un transfert d'énergie (et de moment angulaire) du sous-système des électrons magnétiques excités d vers le bain d'électron s , via l'interaction d'échange, suivi de la dissipation de cette énergie transférée par un événement de diffusion subséquent avec le réseau cristallin résultant de l'interaction spin-orbite et comprenant un retournement de spin [332, 333]. Ce modèle a su montrer des résultats qualitativement cohérents dans des semi-conducteurs magnétiques comme par exemple GaMnAs. [334] Il ne parvient cependant pas à décrire quantitativement les systèmes où les électrons d sont délocalisés et fortement corrélés aux électrons sp , comme dans les alliages à base de métaux de transitions qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse. Dans ces matériaux, un traitement équivalent de tous les électrons doit donc être appliqué à la place du modèle s - d .

Un autre célèbre modèle décrivant la dissipation de l'aimantation est le modèle nommé "breathing Fermi surface" [44, 246]. Dans cette représentation classique, la précession de l'aimantation va induire une distorsion périodique de la surface de Fermi. La repopulation constante des états électroniques modifiés va nécessiter des événements de diffusion conservateurs en spin entre les électrons et le réseau cristallin, qui vont dissiper de l'énergie magnétique. Ce mécanisme (présent dans le "torque correlation model" de Kamberský, et expliqué plus clairement dans la section A.3) décrit bien la dissipation de la précession magnétique à basse température ; cependant, il ne permet pas de reproduire les variations du coefficient d'amortissement de Gilbert induites par les variations de température.

Parmi les divers modèles proposés depuis les années 50, le "torque correlation model" de Kamberský est le seul à avoir su qualitativement retranscrire les variations non-monotones de l'amortissement de Gilbert dues à la température. Il est actuellement employé par un grand nombre de groupes et a su qualitativement et parfois quantitativement retranscrire les variations expérimentales de α [226, 250, 229, 280, 335]. De plus, il sert de base à la méthode de calcul *ab initio* de l'amortissement de Gilbert que nous employons dans cette thèse. Nous le présentons donc dans la section suivante.

A.3 Le torque correlation model de Kamberský

Lors du développement du "torque correlation model" [336] dans les années 70, deux principaux types de mécanismes représentant la dissipation de la précession magnétique dans les métaux ferromagnétiques sont déjà présents dans la littérature :

Les équations LLG ont été phénoménologiquement dérivées pour un gaz d'électrons dans un fort champ moléculaire, en postulant que les spins retrouvent instantanément leur état d'équilibre à une fréquence de $\frac{1}{\tau_s}$ [337]. Ce modèle aboutit à l'équation suivante décrivant l'amortissement de Gilbert :

$$\alpha \propto \frac{1}{\beta \tau_s} \quad (\text{A.9})$$

où β est le coefficient de champ moléculaire classique. Ce type d'approche est courant à l'époque et peut être retrouvé dans des modèles d'échange s - d [338, 339]. Des modèles de bandes $3d$ plus complexes sont ensuite développés dans les références [44, 340]. Un terme équivalent à celui de l'équation A.9 est alors trouvé, mais cette fois la contribution en $\frac{1}{\tau_s}$ est explicitée :

$$\frac{1}{\tau_s} \approx \frac{(g-2)^2}{\tau} \quad (\text{A.10})$$

où τ est le temps de diffusion des électrons (caractéristique du temps de vie fini des états électroniques) et $(g - 2)$ la déviation du facteur de Landé par rapport à la valeur de ce même facteur pour un électron libre. Ce terme décrit très approximativement des effets de relaxation liés aux composantes dissipatives de la polarisabilité orbitale magnétique, qui correspondent à des termes intrabandes dans la théorie de la réponse électrique.

Le second type de comportement reliant α à τ a été obtenu dans les refs [44, 340] et correspond à des termes intrabandes en optique. Ce terme représente les effets de dissipation de l'énergie magnétique dus à la repopulation d'états électroniques dont l'énergie change périodiquement avec la précession de l'aimantation. Ce terme peut être décrit par l'équation :

$$\alpha \propto C.\tau \quad (\text{A.11})$$

Ces deux contributions présentées en amont, ne parviennent cependant pas à retranscrire qualitativement la dépendance en température de l'amortissement magnétique représenté sur la figure A.3. Sur cette figure, l'amortissement représenté est celui décrit par l'équation de Landau Lifshitz λ , qui était couramment utilisé à l'époque. Pour les faibles amortissements, les équations LL et LLG sont équivalentes et $\lambda \approx \alpha\gamma M_S$.

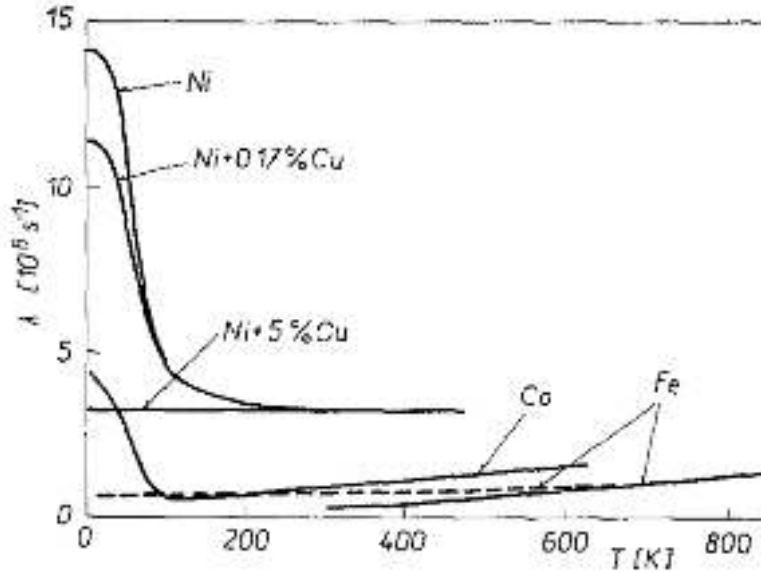


FIGURE A.3 – Variation de l'amortissement de LL λ en fonction de la température, pour plusieurs métaux ferromagnétiques. Figure issue de la ref [336].

En effet, lorsque la température augmente, $\frac{1}{\tau}$ augmente aussi. L'augmentation de λ à basse température peut donc être attribuée aux comportements décrits par l'équation A.11 et l'augmentation de λ pour le Fe et le Co à haute température peut être causée par les mécanismes représentés par les équations A.9 et A.10. Il reste cependant délicat d'expliquer la valeur presque constante du coefficient d'amortissement de Gilbert du Ni à haute température par la simple superposition des deux contributions précédentes. De plus, aucun modèle n'a pour l'instant pu donner des valeurs numériques comparables aux valeurs expérimentales.

C'est donc dans ce contexte que Kamberský entreprend la création d'un modèle comprenant les deux contributions présentées plus haut et permettant, via certaines approximations, le calcul de valeurs numériques de l'amortissement. Il présente ainsi en 1976, dans la référence [247], son célèbre et maintenant très employé "torque-correlation model", qui reproduit qualitativement la variation du coefficient d'amortissement due aux variations de température. Dans cette théorie,

l'amortissement de la précession de l'aimantation résulte de la transformation d'un magnon en mode uniforme en une paire électron-trou suivie d'une diffusion avec le réseau : le couplage spin-orbite va exciter un électron en annihilant un magnon en mode uniforme. Le couple électron-trou ainsi créé va ensuite être diffusé avec le réseau cristallin, permettant la relaxation du système magnétique vers sa configuration d'équilibre. Lorsque l'électron et le trou appartiennent à la même bande, la transition est nommée intrabande et lorsqu'ils appartiennent à deux bandes différentes, la transition est nommée interbande. Il est plus commode de visualiser le couple électron-trou comme une unique quasi-particule dont le temps de vie est donné par le temps de diffusion τ entre le réseau et les électrons. Le "torque correlation model" aboutit à l'expression suivante pour l'amortissement de LL :

$$\lambda = \pi \hbar \frac{\gamma}{\mu_0} \sum_{nm} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\Gamma_{nm}^-(\mathbf{k})|^2 \int d\epsilon_1 A_{n\mathbf{k}}(\epsilon_1) A_{m\mathbf{k}}(\epsilon_1) \eta(\epsilon_1) \quad (\text{A.12})$$

où n et m sont les indices de bande. Les éléments matriciels $\Gamma_{nm}^-(\mathbf{k})$ décrivent le couple entre les moments magnétiques orbitaux et de spin produit par la précession des spins via l'interaction spin-orbite. Lorsque $n = m$, la contribution à l'amortissement est dite intrabande et lorsque $n \neq m$, la contribution à l'amortissement est dite interbande. Les $A_{m\mathbf{k}}(\epsilon)$ tiennent phénoménologiquement compte des diffusions entre les électrons et le réseau cristallin : ce sont des lorentziennes centrées sur les bandes d'énergie et dont la largeur à mi-hauteur est déterminée par le temps de diffusion des électrons. $\eta(\epsilon)$ est la dérivée de la fonction de Fermi. Elle permet de limiter les événements de diffusions aux alentours de la surface de Fermi : c'est en effet une distribution positive étroite centrée autour du niveau de Fermi. Finalement, γ est le rapport gyromagnétique, g le facteur de Landé, μ la perméabilité du vide, \mathbf{k} le vecteur d'onde des électrons.

La dérivation de l'expression de l'amortissement due au couplage spin-orbite (équation A.12) est complexe, et ne sera pas décrite ici. Pour avoir plus de détails sur cette dérivation mathématique, ainsi que sur les nombreuses approximations employées et les limites de validité de ces approximations, je recommande le chapitre 6 de la référence [341] et l'article original de Kamberský, où le modèle est présenté [247]. Dans la suite, nous nous contenterons de donner un sens physique aux contributions intra et interbandes.

a) Contributions intrabandes

La transition intrabande décrit une diffusion avec perte de moment angulaire mais conservation du spin, entre un état et lui même via l'opérateur Γ . Il a été prouvé que le terme intrabande décrit la même physique que le modèle de "breathing Fermi surface" [226]. Nous nous reposerons donc sur ce dernier pour expliquer la physique sous-jacente à ce phénomène :

Le couplage spin-orbite corrèle l'énergie des états à une particule à la direction de l'aimantation. Lors de la précession de l'aimantation, l'énergie des états va donc périodiquement varier sous l'influence du couplage spin-orbite. Des états initialement occupés vont devenir inoccupés et inversement. La précession, en excitant le système, va donc créer des paires électron-trou et l'élément de matrice Γ_{nn}^- donne une mesure de l'énergie générée par ces paires. Cette énergie est ensuite dissipée par des événements de diffusion, entre les paires électron-trou et le réseau, qui se produisent à une fréquence inversement proportionnelle au temps de relaxation τ des électrons.

b) Contributions interbandes

La précession de l'aimantation, en couplant via l'interaction spin-orbite la direction de l'aimantation et l'énergie des états, va agir comme une perturbation sur les états propres $\psi_{n\mathbf{k}}$ du système. En effet, ces états sont calculés lorsque l'aimantation est orientée suivant l'axe z et ne

sont donc plus états propres dès que l'aimantation change de direction. Durant la précession, des états occupés ne vont plus être des états propres et des transitions vont avoir lieu entre les différents états. L'énergie de couplage spin-orbite étant faible, le taux de transition entre ces états et l'énergie générée par ces transitions, peuvent être calculés via la théorie des perturbations, pour plus de détails voir ref [226]. Les transitions vont avoir lieu entre les états de même vecteur d'onde ψ_{nk} et ψ_{mk} , puisque cette perturbation est causée par un magnon de mode uniforme de vecteur d'onde nul. Encore une fois, l'énergie générée par ces transitions interbandes va être annihilée par des événements de diffusion, se produisant à une fréquence $\frac{1}{\tau}$ avec le réseau et donc participer à l'amortissement de la précession.

Annexe B

De la fonction de Green d'un système électronique à l'équation de Dyson

Une fonction de Green peut être mathématiquement définie comme la solution d'une équation différentielle inhomogène du type :

$$(z - \hat{L}(\vec{r}))G(\vec{r}, \vec{r}', z) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{B.1})$$

où $\hat{L}(\vec{r})$ est un opérateur linéaire indépendant du temps et z une variable complexe. Nous considérons de plus, par la suite, que $\hat{L}(\vec{r})$ est un opérateur différentiel hermitien et qu'il dispose d'un jeu complet de fonctions propres $\{\phi_n\}$:

$$\hat{L}(\vec{r})\phi_n(\vec{r}) = \lambda_n\phi_n(\vec{r}) \quad (\text{B.2})$$

L'équation différentielle (B.1), pour être proprement définie, devra disposer de conditions aux limites pour \vec{r} et \vec{r}' . Ces conditions seront aussi valables pour le jeu de fonctions propres $\{\phi_n\}$ de $\hat{L}(\vec{r})$ et appartiendront à la surface S du domaine de définition Ω de $G(\vec{r}, \vec{r}', z)$. $\hat{L}(\vec{r})$ étant hermitien, ses valeurs propres λ_n sont réelles et ses vecteurs propres ϕ_n sont orthogonaux. Nous pouvons donc considérer les fonctions propres comme orthonormales :

$$\int_{\Omega} d\vec{r} \phi_n^*(\vec{r}) \phi_m(\vec{r}) = \delta_{nm} \quad (\text{B.3})$$

Le caractère complet de la base peut être, quant à lui, traduit mathématiquement par :

$$\sum_n \phi_n^*(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{B.4})$$

où la sommation court à la fois sur la partie discrète et la partie continue du spectre. Il faut donc considérer \sum_n comme $\sum'_n + \int dc$ où le premier terme somme sur la partie discrète du spectre et le second sur le continu.

Dans la suite nous, adopterons la notation de Dirac. Cette dernière, en plus de simplifier les manipulations algébriques, a le mérite de ne pas être dépendante d'un type de représentation donné. Les équations précédentes, une fois énoncées avec la dite notation, auraient pu être exprimées aussi facilement en termes de position \vec{r} qu'en termes de moment \vec{k} . En notation "Bra-ket" (de Dirac) nous avons les propriétés suivantes :

$$\phi_n(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \phi_n \rangle \quad (\text{B.5})$$

$$\phi_n^*(\vec{r}) = \langle \phi_n | \vec{r} \rangle \quad (\text{B.6})$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}', z) = \langle \vec{r} | G(z) | \vec{r}' \rangle \quad (\text{B.7})$$

$$\langle \vec{r} | \hat{L} | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \hat{L}(\vec{r}) \quad (\text{B.8})$$

$$\langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{B.9})$$

$$\int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = 1 \quad (\text{B.10})$$

Fort de ces expressions, nous pouvons réécrire les équations (B.1), (B.2), (B.3) et (B.4) de la façon suivante :

$$(z - \hat{L})G(z) = 1 \quad (\text{B.11})$$

$$\hat{L} \langle \phi_n | = \lambda_n \langle \phi_n | \quad (\text{B.12})$$

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (\text{B.13})$$

$$\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1 \quad (\text{B.14})$$

Un travail de définition et de notation autour des fonctions de Green ayant été effectué, nous allons pouvoir, en partant de la fonction de Green de l'objet d'étude, aboutir à l'équation de Dyson.

Imaginons un système physique caractérisé par l'hamiltonien \hat{H} , décomposable en la somme d'un hamiltonien non perturbé \hat{H}_0 de référence et d'une perturbation : $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{v}$. Par définition, la fonction de Green de notre système électronique $G(z)$ est la solution de l'équation différentielle suivante :

$$(z - \hat{H})G(z) = 1 \Leftrightarrow G(z) = (z - \hat{H})^{-1} \quad (\text{B.15})$$

Nous introduisons par la même occasion la fonction de Green du système non perturbé $G_0(z)$, solution de :

$$G_0(z) = (z - \hat{H}_0)^{-1} \quad (\text{B.16})$$

D'ici, les manipulations algébriques suivantes sont nécessaires pour voir apparaître l'équation recherchée :

$$G(z) = \frac{1}{(z - \hat{H})} = \frac{(z - \hat{H}_0)}{(z - \hat{H})(z - \hat{H}_0)} \quad (\text{B.17})$$

$$\Leftrightarrow G(z) = \frac{(z - \hat{H} + \hat{v})}{(z - \hat{H})(z - \hat{H}_0)} \quad (\text{B.18})$$

$$\Leftrightarrow G(z) = \frac{(z - \hat{H})}{(z - \hat{H})(z - \hat{H}_0)} + \frac{\hat{v}}{(z - \hat{H})(z - \hat{H}_0)} = \frac{1}{(z - \hat{H}_0)} + \frac{\hat{v}}{(z - \hat{H})(z - \hat{H}_0)} \quad (\text{B.19})$$

$$\Leftrightarrow G(z) = (z - \hat{H}_0)^{-1} + (z - \hat{H})^{-1} \hat{v} (z - \hat{H}_0)^{-1} \quad (\text{B.20})$$

Nous aboutissons finalement à la célèbre forme de l'équation de Dyson :

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z) \hat{v} G(z) \quad (\text{B.21})$$

qui peut être résolue de manière itérative (série de Born) :

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z)\hat{v}(G_0(z) + G_0(z)\hat{v}G(z)) \quad (\text{B.22})$$

$$\Leftrightarrow G(z) = G_0(z) + G_0(z)\hat{v}G_0(z) + G_0(z)\hat{v}G_0(z)\hat{v}G(z) \quad (\text{B.23})$$

$$\Leftrightarrow G(z) = G_0(z) + G_0(z)\hat{v}G_0(z) + G_0(z)\hat{v}G_0(z)\hat{v}G_0(z) + \dots \quad (\text{B.24})$$

Cette équation est extrêmement utile car elle nous donne accès à la fonction de Green d'un système décrit par un hamiltonien complexe via la manipulation d'une fonction de Green de référence simple et d'une perturbation \hat{v} . La résolution itérative nous permet, de plus, de sélectionner le degré de précision voulu sur la fonction de Green recherchée. Cette équation est, entre autre, très souvent utilisée en théorie des diffusions multiples.

Annexe C

Densité d'états par couple de plans atomiques dans les hétérostructures tout-Heusler

Les courbes de densité d'états, tracés par couple de plans atomiques, des supercellules $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$, $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{RhNiSi}$, $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$ et $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{CoTiAs}$ sont respectivement représentées sur les figures C.1, C.2, C.3 et C.4. Comme énoncé en section 5.3, au centres des couches de chaque alliage, les propriétés électroniques sont équivalente à celles des alliages d'Heusler massifs individuels.

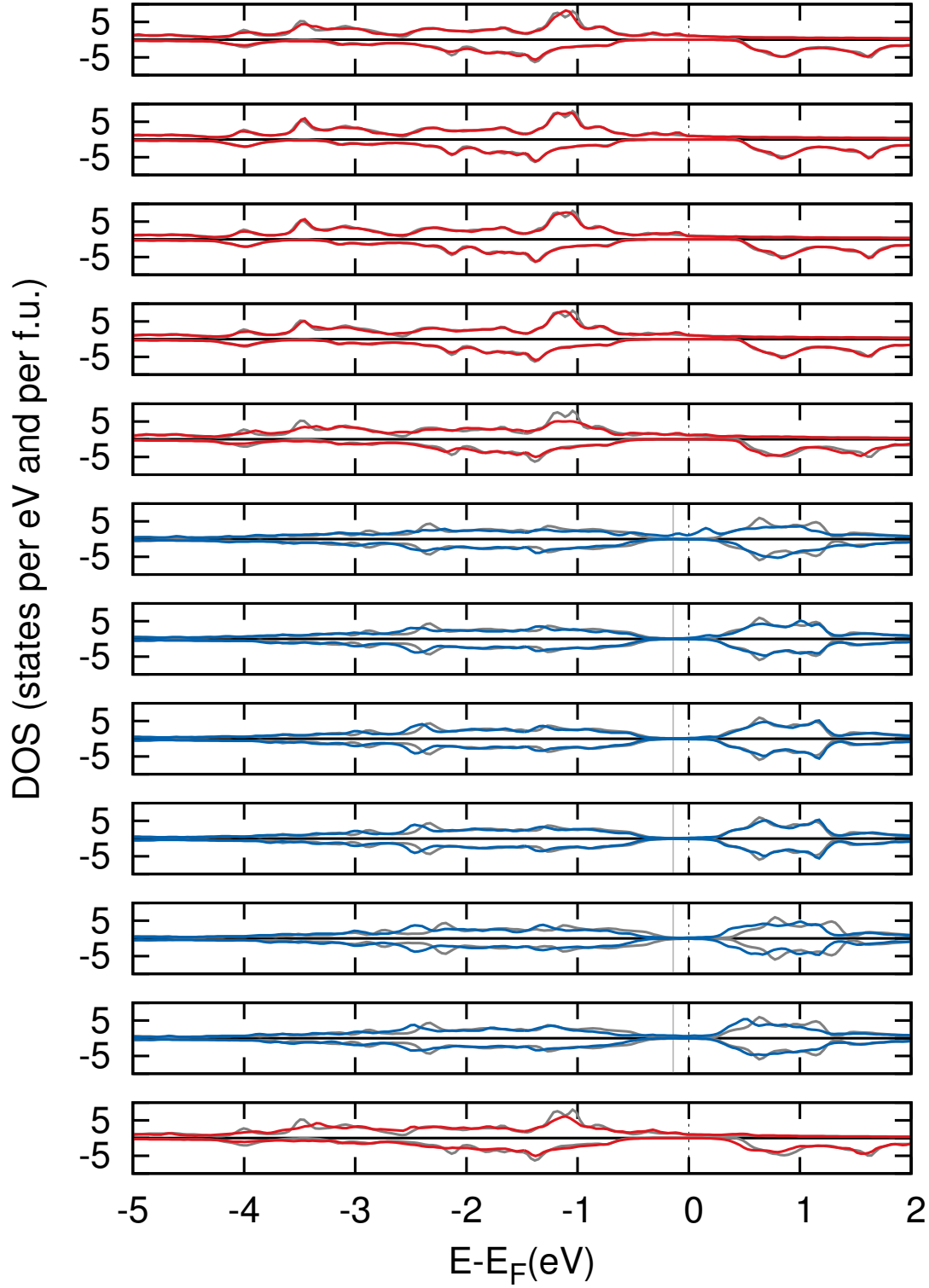


FIGURE C.1 – Densité d'états par couple de plans atomiques de l'hétérostructure $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{VAl}$. L'alliage Fe_2VAl est représenté en bleu et Co_2MnSi en rouge. Pour chaque courbe, la densité d'états correspondant au matériau massif est représentée en gris. Pour l'Heulser Fe_2VAl , la DOS du matériau massif a été décalée de 0.14 eV vers les basses énergies afin de rendre la comparaison des graphes plus aisée. Le niveau de Fermi du matériau massif Fe_2VAl est donc représenté, sur la figure, par le trait vertical gris situé à gauche du niveau de Fermi de la supercellule.

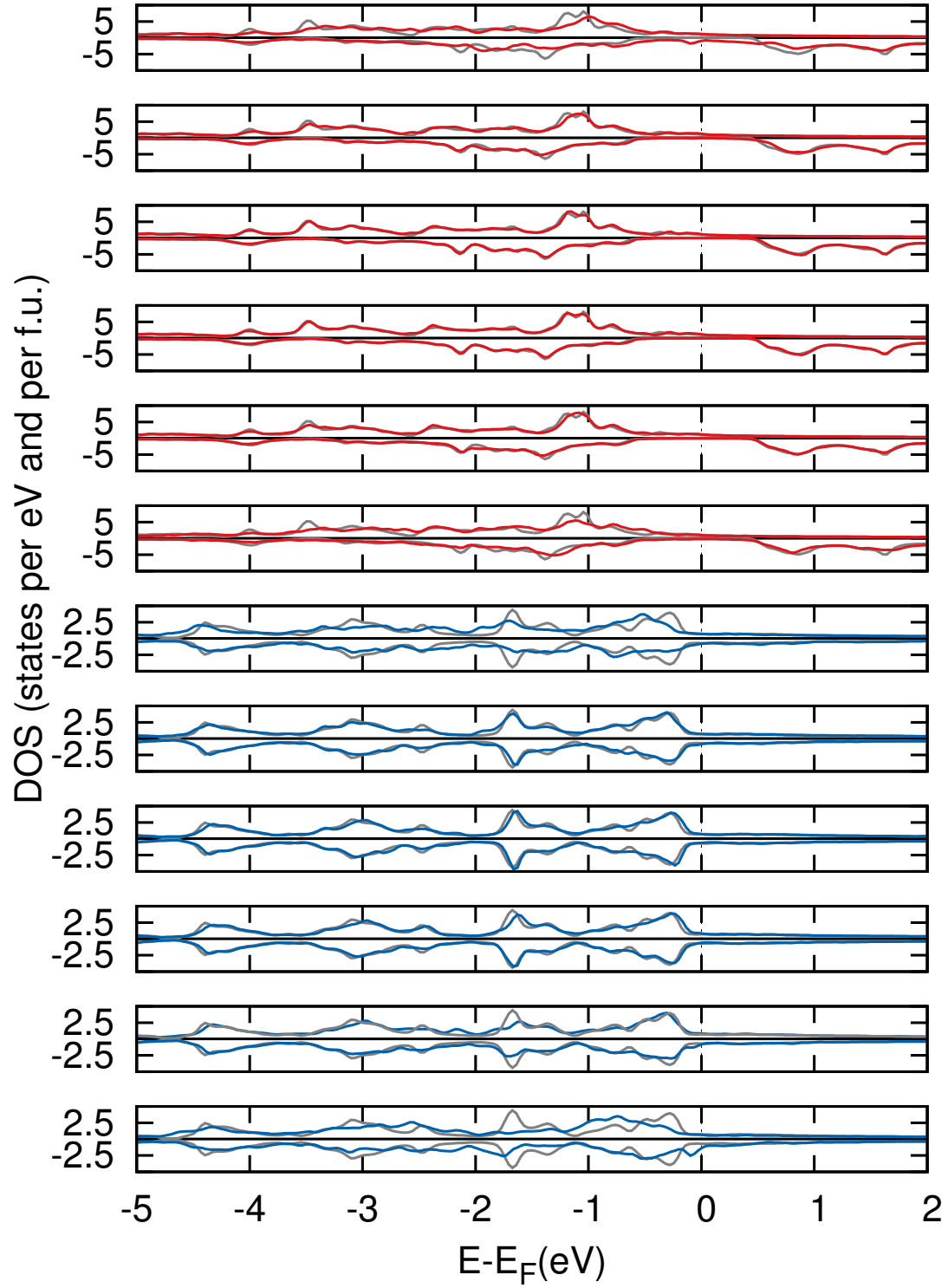


FIGURE C.2 – Densité d'états par couple de plans atomiques de l'hétérostructure $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{RhNiSi}$. L'alliage non-magnétique RhNiSi est représenté en bleu et l'Heusler Co_2MnSi en rouge. Pour chaque courbe, la densité d'états correspondant au matériau massif est représentée en gris.

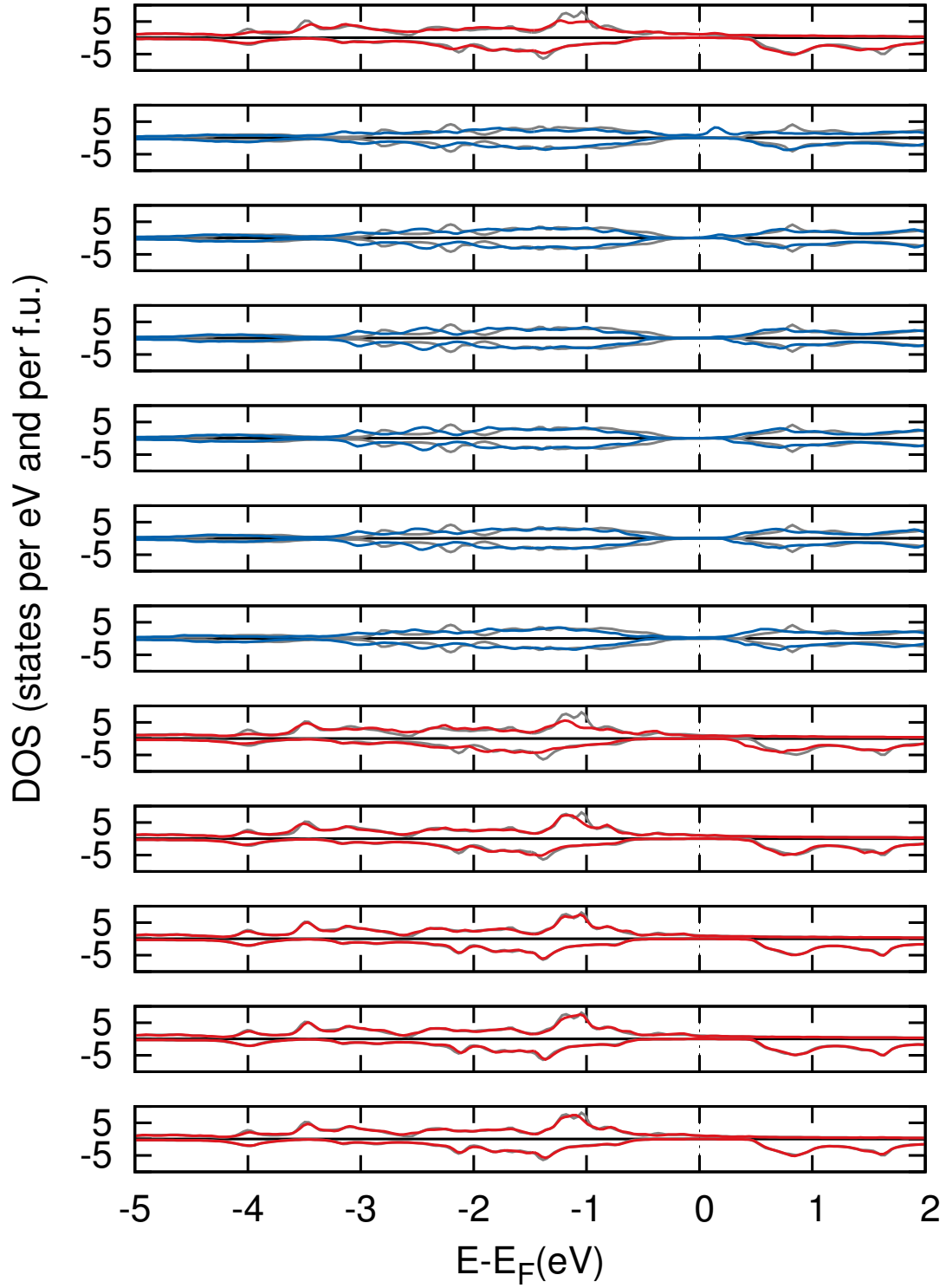


FIGURE C.3 – Densité d'états par couple de plans atomiques de l'hétérostructure $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Fe}_2\text{TiSi}$. L'alliage d'Heusler non-magnétique Fe_2TiSi est représenté en bleu et Co_2MnSi en rouge. Pour chaque courbe, la densité d'états correspondant au matériau massif est représentée en gris.

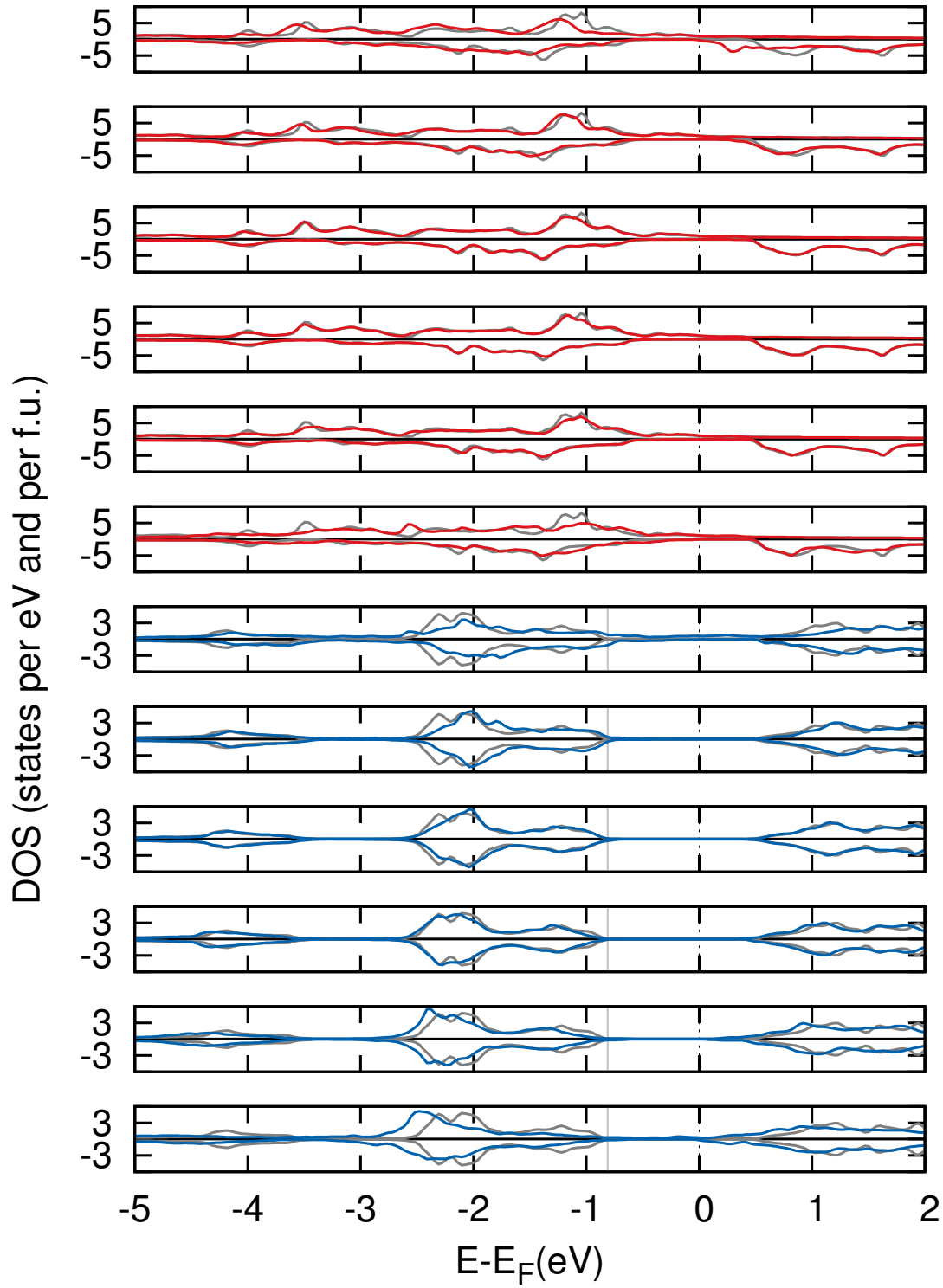


FIGURE C.4 – Densité d'états par couple de plans atomiques, de l'hétérostructure $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{CoTiAs}$. L'alliage d'Heusler non-magnétiques CoTiAs est représenté en bleu et Co_2MnSi en rouge. Pour chaque courbe, la de densité d'états correspondant au matériau massif est représentée en gris. Pour l'Heulser CoTiAs , la DOS du matériau massif a été décalée de 0.81 eV vers les basses énergies afin de rendre la comparaison des graphes plus aisées. Le niveau de Fermi du matériau massif CoTiAs est donc représenté sur la figure par le trait vertical gris situé à gauche du niveau de Fermi de la supercellule.

Bibliographie

- [1] Friedrich Heusler. Über magnetische Manganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5 :219, 1903.
- [2] A. J. Bradley and J. W. Rodgers. The Crystal Structure of the Heusler Alloys. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 144(852) :340–359, March 1934.
- [3] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. New Class of Materials : Half-Metallic Ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25) :2024–2027, June 1983.
- [4] F Casper, T Graf, S Chadov, B Balke, and C Felser. Half-heusler compounds : novel materials for energy and spintronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 27(6) :063001, 2012.
- [5] Kilian Bartholomé, Benjamin Balke, Daniel Zuckermann, Martin Köhne, Michael Müller, Karina Tarantik, and Jan König. Thermoelectric Modules Based on Half-Heusler Materials Produced in Large Quantities. *Journal of Electronic Materials*, 43(6) :1775–1781, June 2014.
- [6] S. Fujii, S. Sugimura, Ishida, and S. Asano. Hyperfine fields and electronic structures of the Heusler alloys Co_2MnX ($\text{X}=\text{Al, Ga, Si, Ge, Sn}$). *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2 :8583, 1990.
- [7] Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler. Origin of low Gilbert damping in half metals. *Applied Physics Letters*, 95 :022509, 2009.
- [8] P. J. Webster. Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32 :1221, 1971.
- [9] S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, and J. Ishida. Band theory of Co_2MnSn , Co_2TiSn and Co_2TiAl . *Journal of Physics F : Metal Physics*, 12(6) :1111, 1982.
- [10] Shinpei Fujii, Shoji Ishida, and Setsuro Asano. A Half-Metallic Band Structure and Fe_2mnz ($\text{Z}=\text{Al, Si, P}$). *Journal of the Physical Society of Japan*, 64(1) :185–191, January 1995.
- [11] Shoji Ishida, Shinpei Fujii, Shoei Kashiwagi, and Setsuro Asano. Search for Half-Metallic Compounds in Co_2MnZ ($\text{Z}=\text{IIIb, IVb, Vb Element}$). *Journal of the Physical Society of Japan*, 64(6) :2152–2157, June 1995.
- [12] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart S. P. Parkin. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39 :1, 2011.
- [13] M. P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen, and V. G. Harris. Presence of antisite disorder and its characterization in the predicted half-metal Co_2MnSi . *Physical Review B*, 66 :104429, 2002.
- [14] B. Ravel, M. P. Raphael, V. G. Harris, and Q. Huang. EXAFS and neutron diffraction study of the Heusler alloy Co_2MnSi . *Physical Review B*, 65 :184431, 2002.

- [15] LD Calvert, P. Villars. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society for Metals. Metals Park. Ohio. 1986. vols. 1–3. 3258 pp. *Crystal Research and Technology*, 22(11) :1436–1436, 1987.
- [16] H. J. Elmers, S. Wurmehl, G. H. Fecher, G. Jakob, C. Felser, and G. Schönhense. Field dependence of orbital magnetic moments in the Heusler compounds Co_2FeAl and $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$. *Applied Physics A*, 79(3) :557–563, August 2004.
- [17] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 38(1) :1–22, August 1983.
- [18] Sabine Wurmehl, Gerhard H. Fecher, Hem C. Kandpal, Vadim Ksenofontov, Claudia Felser, Hong-Ji Lin, and Jonder Morais. Geometric, electronic, and magnetic structure of Co_2FeSi : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations. *Physical Review B*, 72(18) :184434, November 2005.
- [19] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Physical Review B*, 66 :174429, 2002.
- [20] J. C. Slater. The Ferromagnetism of Nickel. II. Temperature Effects. *Physical Review*, 49(12) :931–937, June 1936.
- [21] Linus Pauling. The Nature of the Interatomic Forces in Metals. *Physical Review*, 54(11) :899–904, December 1938.
- [22] J. Kübler. First principle theory of metallic magnetism. *Physica B+C*, 127(1) :257–263, December 1984.
- [23] Claudia Felser and Atsufumi Hirohata, editors. *Heusler Alloys - Properties, Growth, Applications*. Springer, 2016.
- [24] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12(8) :1827, 2000.
- [25] Kouji Miyamoto, Akio Kimura, Kazuyuki Iori, Kazuaki Sakamoto, Tian Xie, Tsutomu Moko, Shan Qiao, Masaki Taniguchi, and Koichi Tsuchiya. Element-resolved magnetic moments of Heusler-type ferromagnetic ternary alloy Co_2MnGe . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(48) :S5797, 2004.
- [26] T. Ambrose, J. J. Krebs, and G. A. Prinz. Epitaxial growth and magnetic properties of single-crystal Co_2MnGe Heusler alloy films on GaAs (001). *Applied Physics Letters*, 76(22) :3280–3282, May 2000.
- [27] T. Ambrose, J. J. Krebs, and G. A. Prinz. Magnetic properties of single crystal Co_2MnGe Heusler alloy films. *Journal of Applied Physics*, 87(9) :5463–5465, May 2000.
- [28] U. Geiersbach, A. Bergmann, and K. Westerholt. Structural, magnetic and magnetotransport properties of thin films of the Heusler alloys Cu_2MnAl , Co_2MnSi , Co_2MnGe and Co_2MnSn . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 240 :546–549, February 2002.
- [29] U Geiersbach, A Bergmann, and K Westerholt. Preparation and structural properties of thin films and multilayers of the Heusler compounds Cu_2MnAl , Co_2MnSn , Co_2MnSi and Co_2MnGe . *Thin Solid Films*, 425 :225–232, February 2003.
- [30] W. H. Wang, M. Przybylski, W. Kuch, L. I. Chelaru, J. Wang, Y. F. Lu, J. Barthel, H. L. Meyerheim, and J. Kirschner. Magnetic properties and spin polarization of Co_2MnSi Heusler alloy thin films epitaxially grown on GaAs(001). *Physical Review B*, 71(14) :144416, April 2005.
- [31] Siham Ouardi, Andrei Gloskovskii, Benjamin Balke, Catherine A. Jenkins, Joachim Barth, Gerhard H. Fecher, Claudia Felser, Mihaela Gorgoi, Marcel Mertin, Franz Schäfers, Eiji

- Ikenaga, Ke Yang, Keisuke Kobayashi, Takahide Kubota, Mikihiro Oogane, and Yasuo Ando. Electronic properties of Co_2MnSi thin films studied by hard x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(8) :084011, 2009.
- [32] N. Tezuka, N. Ikeda, A. Miyazaki, S. Sugimoto, M. Kikuchi, and K. Inomata. Tunnel magnetoresistance for junctions with epitaxial full-Heusler $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ electrodes with B2 and L2_1 structures. *Applied Physics Letters*, 89(11) :112514, September 2006.
- [33] Koichiro Inomata, Naomichi Ikeda, Nobuki Tezuka, Ryogo Goto, Satoshi Sugimoto, Marek Wojcik, and Eva Jedryka. Highly spin-polarized materials and devices for spintronics. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(1) :014101, 2008.
- [34] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, and H. Kubota. Giant tunneling magnetoresistance in $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al-O}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 88 :192508, 2006.
- [35] M. P. Raphael, B. Ravel, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen, and V. G. Harris. Magnetic, structural, and transport properties of thin film and single crystal Co_2MnSi . *Applied Physics Letters*, 79 :4396, 2001.
- [36] J. Schmalhorst, A. Thomas, S. Kämmerer, O. Schebaum, D. Ebke, M. D. Sacher, G. Reiss, A. Hütten, A. Turchanin, A. Götzhäuser, and E. Arenholz. Transport properties of magnetic tunnel junctions with Co_2MnSi electrodes : The influence of temperature-dependent interface magnetization and electronic band structure. *Physical Review B*, 75 :014403, 2007.
- [37] Roman Fetzner, Jan-Peter Wüstenberg, Tomoyuki Taira, Tetsuya Uemura, Masafumi Yamamoto, Martin Aeschlimann, and Mirko Cinchetti. Structural, chemical, and electronic properties of the $\text{Co}_2\text{MnSi}(001)/\text{MgO}$ interface. *Physical Review B*, 87 :184418, 2013.
- [38] M. Jourdan, J. Minár, J. Braun, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, A. Gloskovskii, M. Kolbe, H. J. Elmers, G. Schönhense, H. Ebert, C. Felser, and M. Kläui. Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound Co_2MnSi . *Nature Communications*, 5 :3974, 2014.
- [39] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano. Theoretical search for half-metallic films of Co_2MnZ ($Z = \text{Si, Ge}$). *Physica B : Condensed Matter*, 245(1) :1–8, January 1998.
- [40] I. Galanakis. Surface properties of the half-and full-Heusler alloys. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(25) :6329, 2002.
- [41] S. Javad Hashemifar, Peter Kratzer, and Matthias Scheffler. Preserving the Half-Metallicity at the Heusler Alloy $\text{Co}_2\text{MnSi}(001)$ Surface : A Density Functional Theory Study. *Physical Review Letters*, 94(9) :096402, March 2005.
- [42] Sh. Khosravizadeh, S. Javad Hashemifar, and Hadi Akbarzadeh. First-principles study of the Co_2FeSi (001) surface and $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{GaAs}$ (001) interface. *Physical Review B*, 79(23) :235203, June 2009.
- [43] S. V. Eremeev, S. S. Kul'kov, and S. E. Kul'kova. Investigation of Heusler alloy-semiconductor interfaces. *Physics of the Solid State*, 50(2) :259–269, February 2011.
- [44] V. Kamberský. On the Landau-Lifshitz relaxation in ferromagnetic metals. *Canadian Journal of Physics*, 48 :2906, 1970.
- [45] Akimasa Sakuma. First-principles study of the Gilbert damping constants of Heusler alloys based on the torque correlation model. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48 :164011, 2015.
- [46] Jonathan Chico, Samara Keshavarz, Yaroslav Kvashnin, Manuel Pereiro, Igor Di Marco, Corina Etz, Olle Eriksson, Anders Bergman, and Lars Bergqvist. First-principles studies of the Gilbert damping and exchange interactions for half-metallic Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 93 :214439, 2016.

- [47] Albrecht Köhler, Lukas Wollmann, Daniel Ebke, Stanislav Chadov, Christian Kaiser, Zhitao Diao, Yuankai Zheng, Qunwen Leng, and Claudia Felser. Tunable damping in the Heusler compound $\text{Co}_{2-x}\text{Ir}_x\text{MnSi}$. *Physical Review B*, 93 :094410, 2016.
- [48] Christoph Hauser, Tim Richter, Nico Homonnay, Christian Eisenschmidt, Mohammad Qaid, Hakan Deniz, Dietrich Hesse, Maciej Sawicki, Stefan G. Ebbinghaus, and Georg Schmidt. Yttrium Iron Garnet Thin Films with Very Low Damping Obtained by Recrystallization of Amorphous Material. *Scientific Reports*, 6, February 2016.
- [49] R. Yilgin, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki. Gilbert damping constant in polycrystalline Co_2MnSi Heusler alloy films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310 :2322, 2007.
- [50] Resul Yilgin, Yuya Sakuraba, Mikihiro Oogane, Shigemi Mizukami, Yasuo Ando, and Terunobu Miyazaki. Anisotropic Intrinsic Damping Constant of Epitaxial Co_2MnSi Heusler Alloy Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46 :L205, 2007.
- [51] M. Oogane, T. Kubota, Y. Kota, S. Mizukami, H. Naganuma, A. Sakuma, and Y. Ando. Gilbert magnetic damping constant of epitaxially grown Co-based Heusler alloy thin films. *Applied Physics Letters*, 96 :252501, 2010.
- [52] F. J. Yang and X. Q. Chen. The microstructure, electronic, and magnetic characterization of highly ordered Co_2MnSi thin films deposited on MgO substrate. *Applied Physics Letters*, 102 :252407, 2013.
- [53] M. Oogane, T. Kubota, H. Naganuma, and Y. Ando. Magnetic damping constant in Co-based full heusler alloy epitaxial films. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48 :164012, 2015.
- [54] Qiao Shi-Zhu, Zhang Jie, Qin Yu-Feng, Hao Run-Run, Zhong Hai, Zhu Da-Peng, Kang Yun, Kang Shi-Shou, Yu Shu-Yun, Han Guang-Bing, Yan Shi-Shen, and Mei Liang-Mo. Structural and Magnetic Properties of Co_2MnSi Thin Film with a Low Damping Constant. *Chinese Physics Letters*, 32 :057601, 2015.
- [55] Stéphane Andrieu, Amina Neggache, Thomas Hauet, Thibaut Devolder, Ali Hallal, Mairbek Chshiev, Alexandre M Bataille, Patrick LeFevre, and Francois Bertran. Direct evidence for minority spin gap in the Co_2MnSi Heusler alloy. *Physical Review B*, 93 :094417, 2016.
- [56] Shi-Zhu Qiao, Quan-Nian Ren, Run-Run Hao, Hai Zhong, Yun Kang, Shi-Shou Kang, Yu-Feng Qin, Shu-Yun Yu, Guang-Bing Han, Shi-Shen Yan, and Liang-Mo Mei. Broad-band fmr linewidth of Co_2MnSi thin films with low damping factor : The role of two-magnon scattering. *Chinese Physics Letters*, 33(4) :047601, 2016.
- [57] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki. Low damping constant for Co_2FeAl Heusler alloy films and its correlation with density of states. *Journal of Applied Physics*, 105(7) :07D306, April 2009.
- [58] Sajid Husain, Serkan Akansel, Ankit Kumar, Peter Svedlindh, and Sujeet Chaudhary. Growth of Co_2FeAl Heusler alloy thin films on Si(100) having very small Gilbert damping by Ion beam sputtering. *Scientific Reports*, 6 :28692, June 2016.
- [59] Takahide Kubota, Sumito Tsunegi, Mikihiro Oogane, Shigemi Mizukami, Terunobu Miyazaki, Hiroshi Naganuma, and Yasuo Ando. Half-metallicity and Gilbert damping constant in $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$ Heusler alloys depending on the film composition. *Applied Physics Letters*, 94(12) :122504, March 2009.
- [60] M. Oogane and S. Mizukami. Tunnel magnetoresistance effect and magnetic damping in half-metallic Heusler alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 369(1948) :3037–3053, August 2011.
- [61] Yoshio Miura, Kazutaka Nagao, and Masafumi Shirai. Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-heusler alloys $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$: A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 69 :144413, Apr 2004.

- [62] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman. Role of structural defects on the half-metallic character of Co_2MnGe and Co_2MnSi Heusler alloys. *Physical Review B*, 69 :094423, 2004.
- [63] Masafumi Yamamoto, Takayuki Ishikawa, Tomoyuki Taira, Gui-fang Li, Ken-ichi Matsuda, and Tetsuya Uemura. Effect of defects in Heusler alloy thin films on spin-dependent tunneling characteristics of $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ and $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ magnetic tunnel junctions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(16) :164212, 2010.
- [64] Xeniya Kozina, Julie Karel, Siham Ouardi, Stanislav Chadov, Gerhard H. Fecher, Claudia Felser, Gregory Stryganyuk, Benjamin Balke, Takayuki Ishikawa, Tetsuya Uemura, Masafumi Yamamoto, Eiji Ikenaga, Shigenori Ueda, and Keisuke Kobayashi. Probing the electronic states of high-TMR off-stoichiometric Co_2MnSi thin films by hard x-ray photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 89(12) :125116, 2014.
- [65] Gui-fang Li, Yusuke Honda, Hong-xi Liu, Ken-ichi Matsuda, Masashi Arita, Tetsuya Uemura, Masafumi Yamamoto, Yoshio Miura, Masafumi Shirai, Toshiaki Saito, Fengyuan Shi, and Paul M. Voyles. Effect of nonstoichiometry on the half-metallic character of Co_2MnSi investigated through saturation magnetization and tunneling magnetoresistance ratio. *Phys. Rev. B*, 89 :014428, Jan 2014.
- [66] Roman Fetzner, Siham Ouardi, Yusuke Honda, Hong-xi Liu, Stanislav Chadov, Benjamin Balke, Shigenori Ueda, Motohiro Suzuki, Tetsuya Uemura, Masafumi Yamamoto, Martin Aeschlimann, Mirko Cinchetti, Gerhard H. Fecher, and Claudia Felser. Spin-resolved low-energy and hard x-ray photoelectron spectroscopy of off-stoichiometric Co_2MnSi Heusler thin films exhibiting a record TMR. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48(16) :164002, 2015.
- [67] Siham Ouardi, Gerhard H. Fecher, Stanislav Chadov, Benjamin Balke, Xenia Kozina, Claudia Felser, Tomoyuki Taira, and Masafumi Yamamoto. Hard X-ray photoelectron spectroscopy on buried, off-stoichiometric $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ge}_z$ ($x : z = 2 : 0.38$) heusler thin films. *Applied Physics A*, 111(2) :395–405, 2013.
- [68] Kidist Moges, Yusuke Honda, Hong Xi Liu, Tetsuya Uemura, Masafumi Yamamoto, Yoshio Miura, and Masafumi Shirai. Enhanced half-metallicity of off-stoichiometric quaternary Heusler alloy $\text{Co}_2(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ investigated through saturation magnetization and tunneling magnetoresistance. *Physical Review B*, 93(13) :134403, 2016.
- [69] Kemal Özdoğan, Ersoy Şaşıoğlu, and Iosif Galanakis. Vacancy-induced minority-spin states in half-metallic Heusler alloys. *physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters*, 1(5) :184–186, October 2007.
- [70] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21) :2472–2475, November 1988.
- [71] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39(7) :4828–4830, March 1989.
- [72] Rémi ARRAS. *Electronic structure near defects in magnetite and at the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ (001) interfaces*. PhD thesis, Université Toulouse III - Paul Sabatier, September 2010.
- [73] T. Ambrose, J. J. Krebs, and G. A. Prinz. Magnetotransport properties of single crystal $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{NM}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ trilayers epitaxially grown on GaAs (001). *Journal of Applied Physics*, 89(11) :7522–7524, June 2001.
- [74] K. Westerholt, U. Geiersbach, and A. Bergmann. Exchange bias in $[\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Au}]_n$, $[\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Cr}]_n$ and $[\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Cu}_2\text{MnAl}]_n$ multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 257(257) :239–253, February 2003.

- [75] J. Grabis, A. Bergmann, A. Nefedov, K. Westerholt, and H. Zabel. Element-specific characterization of the interface magnetism in $[\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Au}]_n$ multilayers by x-ray resonant magnetic scattering. *Physical Review B*, 72(2) :024438, July 2005.
- [76] A. Bergmann, J. Grabis, A. Nefedov, K. Westerholt, and H. Zabel. X-ray resonant magnetic scattering study of $[\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Au}]_n$ and $[\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{V}]_n$ multilayers. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(5) :842, 2006.
- [77] A. Bergmann, J. Grabis, B. P. Toperverg, V. Leiner, M. Wolff, H. Zabel, and K. Westerholt. Antiferromagnetic dipolar ordering in $[\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{V}]_N$ multilayers. *Physical Review B*, 72(21) :214403, December 2005.
- [78] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y. K. Takahashi, and K. Hono. Current-perpendicular-to-plane magnetoresistance in epitaxial $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ trilayers. *Applied Physics Letters*, 88(22) :222504, May 2006.
- [79] Taku Iwase, Yuya Sakuraba, Subrojati Bosu, Kesami Saito, Seiji Mitani, and Koki Takanashi. Large Interface Spin-Asymmetry and Magnetoresistance in Fully Epitaxial $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Ag}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ Current-Perpendicular-to-Plane Magnetoresistive Devices. *Applied Physics Express*, 2 :063003, May 2009.
- [80] Y. Sakuraba, T. Iwase, K. Saito, S. Mitani, and K. Takanashi. Enhancement of spin-asymmetry by L2₁-ordering in $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ current-perpendicular-to-plane magnetoresistance devices. *Applied Physics Letters*, 94(1) :012511, January 2009.
- [81] T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y. K. Takahashi, K. Inomata, and K. Hono. Current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance in spin-valve structures using epitaxial $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}/\text{Ag}/\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ trilayers. *Applied Physics Letters*, 93(12) :122507, September 2008.
- [82] S. Bosu, Y. Sakuraba, K. Saito, H. Wang, S. Mitani, K. Takanashi, C. Y. You, and K. Hono. Interlayer thickness dependence of 90° exchange coupling in $\text{Co}_2\text{MnAl}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnAl}$ epitaxial trilayer structures. *Journal of Applied Physics*, 105(7) :07C710, April 2009.
- [83] Xuefang Dai, Martin Joudan, and Claudia Felser. High spin polarization in $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{Cr}$ superlattice. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(8) :084014, 2009.
- [84] Jo Sato, Mikihiro Oogane, Hiroshi Naganuma, and Yasuo Ando. Large Magnetoresistance Effect in Epitaxial $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}/\text{Ag}/\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}$ Devices. *Applied Physics Express*, 4(11) :113005, November 2011.
- [85] T Ambrose and O Mryasov. *Half-metallic Alloys : Fundamentals and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [86] Konstantin Nikolaev, Paul Kolbo, Taras Pokhil, Xilin Peng, Yonghua Chen, Thomas Ambrose, and Oleg Mryasov. "all-heusler alloy" current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance. *Applied Physics Letters*, 94(22) :222501, 2009.
- [87] V. Ko, G. Han, J. Qiu, and Y. P. Feng. The band structure-matched and highly spin-polarized $\text{Co}_2\text{CrZ}/\text{Cu}_2\text{CrAl}$ Heusler alloys interface. *Applied Physics Letters*, 95(20) :202502, 2009.
- [88] Z. Q. Bai, Y. H. Lu, L. Shen, V. Ko, G. C. Han, and Y. P. Feng. Transport properties of high-performance all-heusler $\text{Co}_2\text{CrSi}/\text{Cu}_2\text{CrAl}/\text{Co}_2\text{CrSi}$ giant magnetoresistance device. *Journal of Applied Physics*, 111(9) :093911, 2012.
- [89] V. Ko, G. Han, and Y.P. Feng. Electronic band structure matching for half- and full-heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(20) :2989 – 2993, 2010.
- [90] S. Yamada, S. Honda, J. Hirayama, M. Kawano, K. Santo, K. Tanikawa, T. Kanashima, H. Itoh, and K. Hamaya. Magnetic properties and interfacial characteristics of all-epitaxial heusler-compound stacking structures. *Phys. Rev. B*, 94 :094435, Sep 2016.

- [91] Konstantin Nikolaev, Paul Anderson, Paul Kolbo, Dimitar Dimitrov, Song Xue, Xilin Peng, Taras Pokhil, Haeseok Cho, and Yonghua Chen. Heusler alloy based current-perpendicular-to-the-plane giant magnetoresistance heads for high density magnetic recording. *Journal of Applied Physics*, 103(7) :07F533, April 2008.
- [92] J. R. Childress, M. J. Carey, S. Maat, N. Smith, R. E. Fontana, D. Druist, K. Carey, J. A. Katine, N. Robertson, T. D. Boone, M. Alex, J. Moore, and C. H. Tsang. All-Metal Current-Perpendicular-to-Plane Giant Magnetoresistance Sensors for Narrow-Track Magnetic Recording. *IEEE Transactions on Magnetics*, 44(1) :90–94, January 2008.
- [93] A. Hirohata, H. Sukegawa, H. Yanagihara, I. Žutić, T. Seki, S. Mizukami, and R. Swaminathan. Roadmap for Emerging Materials for Spintronic Device Applications. *IEEE Transactions on Magnetics*, 51(10) :1–11, October 2015.
- [94] A. K. Nayak, M. Nicklas, S. Chadov, C. Shekhar, Y. Skourski, J. Winterlik, and C. Felser. Large Zero-Field Cooled Exchange-Bias in Bulk Mn_2PtGa . *Physical Review Letters*, 110(12) :127204, March 2013.
- [95] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54 :225–226, September 1975.
- [96] J. C. Slonczewski. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. *Phys. Rev. B*, 39 :6995–7002, Apr 1989.
- [97] Koichiro Inomata, Susumu Okamura, Ryota Goto, and Nobuki Tezuka. Large Tunneling Magnetoresistance at Room Temperature Using a Heusler Alloy with the B2 Structure. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(Part 2, No. 4B) :L419–L422, April 2003.
- [98] K. Inomata, N. Tezuka, S. Okamura, H. Kurebayashi, and A. Hirohata. Magnetoresistance in tunnel junctions using $\text{Co}_2(\text{Cr,Fe})\text{Al}$ full Heusler alloys. *Journal of Applied Physics*, 95(11) :7234–7236, June 2004.
- [99] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, and E. Jedryka. Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for $\text{Co}_2(\text{Cr,Fe})\text{Al}$ and Co_2FeSi full-Heusler alloys. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(5) :816, 2006.
- [100] M. Yamamoto, T. Marukame, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Arita. Fabrication of fully epitaxial magnetic tunnel junctions using cobalt-based full-Heusler alloy thin film and their tunnel magnetoresistance characteristics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(5) :824, 2006.
- [101] J. Schmalhorst, S. Kämmerer, M. Sacher, G. Reiss, A. Hütten, and A. Scholl. Interface structure and magnetism of magnetic tunnel junctions with a Co_2MnSi electrode. *Physical Review B*, 70(2) :024426, July 2004.
- [102] Yuya Sakuraba, Jun Nakata, Mikihiro Oogane, Hitoshi Kubota, Yasuo Ando, Akimasa Sakuma, and Terunobu Miyazaki. Huge Spin-Polarization of L_{21} -Ordered Co_2MnSi Epitaxial Heusler Alloy Film. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(No. 35) :L1100–L1102, August 2005.
- [103] M. Oogane, Y. Sakuraba, J. Nakata, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, and T. Miyazaki. Large tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions using Co_2MnX ($X = \text{Al}, \text{Si}$) Heusler alloys. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(5) :834, 2006.
- [104] Sumito Tsunegi, Yuya Sakuraba, Mikihiro Oogane, Koki Takanashi, and Yasuo Ando. Large tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions using a Co_2MnSi Heusler alloy electrode and a MgO barrier. *Applied Physics Letters*, 93(11) :112506, September 2008.
- [105] Takayuki Ishikawa, Shinya Hakamata, Ken-ichi Matsuda, Tetsuya Uemura, and Masafumi Yamamoto. Fabrication of fully epitaxial $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ magnetic tunnel junctions. *Journal of Applied Physics*, 103(7) :07A919, April 2008.

- [106] Tomoyuki Taira, Takayuki Ishikawa, Naoki Itabashi, Ken-ichi Matsuda, Tetsuya Uemura, and Masafumi Yamamoto. Influence of annealing on spin-dependent tunneling characteristics of fully epitaxial $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{MgO}/\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 94(7) :072510, February 2009.
- [107] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsunashi, and S. Sugimoto. Improved tunnel magnetoresistance of magnetic tunnel junctions with Heusler $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ electrodes fabricated by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 94(16) :162504, April 2009.
- [108] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno. Tunnel magnetoresistance of 604% at 300k by suppression of Ta diffusion in $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$ pseudo-spin-valves annealed at high temperature. *Applied Physics Letters*, 93(8) :082508, August 2008.
- [109] Yoshio Miura, Hirohisa Uchida, Yoshihiro Oba, Kazutaka Abe, and Masafumi Shirai. Half-metallic interface and coherent tunneling in $\text{Co}_2\text{YZ}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{YZ}$ ($\text{YZ}=\text{MnSi}, \text{CrAl}$) magnetic tunnel junctions : A first-principles study. *Physical Review B*, 78(6) :064416, August 2008.
- [110] Supriyo Datta and Biswajit Das. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters*, 56(7) :665–667, February 1990.
- [111] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman. First principles study of electronic and magnetic properties of $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{GaAs}$ interfaces. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(9/10) :1697–1701, September 2003.
- [112] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman. Spin injection at Heusler/semiconductor interfaces : First-principles determination of potential discontinuity and half-metallicity. *Journal of Applied Physics*, 94(7) :4723–4725, October 2003.
- [113] Kazutaka Nagao, Masafumi Shirai, and Yoshio Miura. Ab initio calculations of spin polarization at $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{GaAs}$ interfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(48) :S5725, 2004.
- [114] Iosif Galanakis. Towards half-metallic interfaces : $\text{Co}_2\text{CrAl}/\text{InP}$ contacts. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(45) :8007, 2004.
- [115] X. Y. Dong, C. Adelmann, J. Q. Xie, C. J. Palmstrøm, X. Lou, J. Strand, P. A. Crowell, J.-P. Barnes, and A. K. Petford-Long. Spin injection from the Heusler alloy Co_2MnGe into $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}/\text{GaAs}$ heterostructures. *Applied Physics Letters*, 86(10) :102107, March 2005.
- [116] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, and B. J. van Wees. Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor. *Physical Review B*, 62(8) :R4790–R4793, August 2000.
- [117] E. I. Rashba. Theory of electrical spin injection : Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem. *Physical Review B*, 62(24) :R16267–R16270, December 2000.
- [118] A. Fert and H. Jaffrès. Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor. *Physical Review B*, 64(18) :184420, October 2001.
- [119] Stanislav Chadov, Tanja Graf, Kristina Chadova, Xuefang Dai, Frederick Casper, Gerhard H. Fecher, and Claudia Felser. Efficient spin injector scheme based on heusler materials. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :047202, Jul 2011.
- [120] M. I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, and R. A. de Groot. Half-metallic ferromagnets : From band structure to many-body effects. *Reviews of Modern Physics*, 80(2) :315–378, April 2008.
- [121] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Half-metallic ferromagnets and their magneto-optical properties (invited). *Journal of Applied Physics*, 55(6) :2151–2154, March 1984.

- [122] G. L. Bona, F. Meier, M. Taborrelli, E. Bucher, and P. H. Schmidt. Spin polarized photoemission from NiMnSb. *Solid State Communications*, 56(4) :391–394, October 1985.
- [123] V. N. Antonov, P. M. Oppeneer, A. N. Yaresko, A. Ya. Perlov, and T. Kraft. Computationally based explanation of the peculiar magneto-optical properties of PtMnSb and related ternary compounds. *Physical Review B*, 56(20) :13012–13025, November 1997.
- [124] J. F. Bobo, P. R. Johnson, M. Kautzky, F. B. Mancoff, E. Tuncel, R. L. White, and B. M. Clemens. Optical spectroscopy investigations of half metallic ferromagnetic Heusler alloy thin films : PtMnSb, NiMnSb, and CuMnSb. *Journal of Applied Physics*, 81(8) :4164–4166, April 1997.
- [125] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. V. Skolozdra, and M. A. Kouacou. Crossover from semiconductor to magnetic metal in semi-Heusler phases as a function of valence electron concentration. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(5) :1013, 1998.
- [126] I. Galanakis, S. Ostanin, M. Alouani, H. Dreysse, and J. M. Wills. *Ab initio* ground state and $L_{2,3}$ x-ray magnetic circular dichroism of Mn-based Heusler alloys. *Physical Review B*, 61(6) :4093–4102, February 2000.
- [127] L. Degiorgi, A. V. Sologubenko, H. R. Ott, F. Drymiotis, and Z. Fisk. Electronic properties of the half-Heusler compounds $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{TiSb}$. *Physical Review B*, 65(4) :041101, December 2001.
- [128] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Physical Review B*, 66(13) :134428, October 2002.
- [129] J. J. Attema, C. M. Fang, L. Chioncel, G. A. de Wijs, A. I. Lichtenstein, and R. A. de Groot. Defects in half-metals and finite temperature. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(48) :S5517, 2004.
- [130] M. Ležaić, Ph. Mavropoulos, J. Enkovaara, G. Bihlmayer, and S. Blügel. Thermal collapse of spin polarization in half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, 97(2) :026404, July 2006.
- [131] J. J. Attema, G. A. de Wijs, and R. A. de Groot. Optimizing performance of half-metals at finite temperature. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(31) :315212, 2007.
- [132] Ph Mavropoulos, I. Galanakis, V. Popescu, and P. H. Dederichs. The influence of spin-orbit coupling on the band gap of Heusler alloys. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(48) :S5759, 2004.
- [133] L. Chioncel, E. Arrigoni, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein. Electron correlations and the minority-spin band gap in half-metallic heusler alloys. *Physical Review Letters*, 96(13) :137203, April 2006.
- [134] L. Chioncel, M. I. Katsnelson, R. A. de Groot, and A. I. Lichtenstein. Nonquasiparticle states in the half-metallic ferromagnet NiMnSb. *Physical Review B*, 68(14) :144425, October 2003.
- [135] H. Allmaier, L. Chioncel, E. Arrigoni, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein. Half-metallicity in NiMnSb : a Variational Cluster Approach with ab-initio parameters. *Physical Review B*, 81(5), February 2010.
- [136] J.-P. Schlomka, M. Tolan, and W. Press. In situ growth study of NiMnSb films on MgO(001) and Si(001). *Applied Physics Letters*, 76(15) :2005–2007, April 2000.
- [137] C. N. Borca, D. Ristoiu, H.-K. Jeong, Takashi Komesu, A. N. Caruso, J. Pierre, L. Ranno, J. P. Nozières, and P. A. Dowben. Epitaxial growth and surface properties of half-metal NiMnSb films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(31) :315211, 2007.
- [138] W. Van Roy, J. De Boeck, B. Brijs, and G. Borghs. Epitaxial NiMnSb films on GaAs(001). *Applied Physics Letters*, 77(25) :4190–4192, December 2000.

- [139] P. Bach, A. S. Bader, C. Rüster, C. Gould, C. R. Becker, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, W. Weigand, C. Kumpf, E. Umbach, R. Urban, G. Woltersdorf, and B. Heinrich. Molecular-beam epitaxy of the half-Heusler alloy NiMnSb on (In,Ga)As/InP (001). *Applied Physics Letters*, 83(3) :521–523, July 2003.
- [140] G. A. de Wijs and R. A. de Groot. Towards 100% spin-polarized charge-injection : The half-metallic NiMnSb/CdS interface. *Physical Review B*, 64(2) :020402, June 2001.
- [141] J. J. Attema, G. A. de Wijs, and R. A. de Groot. The continuing drama of the half-metal/semiconductor interface. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(5) :793, 2006.
- [142] I. Galanakis, M. Lezaic, G. Bihlmayer, and S. Bluegel. Interface properties of the NiMnSb/InP and NiMnSb/GaAs contacts. *Physical Review B*, 71(21), June 2005.
- [143] C. M. Fang, G. A. de Wijs, and R. A. de Groot. Spin-polarization in half-metals (invited). *Journal of Applied Physics*, 91(10) :8340–8344, May 2002.
- [144] J. A. Caballero, Y. D. Park, J. R. Childress, J. Bass, W.-C. Chiang, A. C. Reilly, W. P. Pratt Jr, and F. Petroff. Magnetoresistance of NiMnSb-based multilayers and spin valves. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 16(3) :1801–1805, May 1998.
- [145] C. Hordequin, J. P. Nozières, and J. Pierre. Half metallic NiMnSb-based spin-valve structures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 183 :225–231, March 1998.
- [146] P. Turban, S. Andrieu, B. Kierren, E. Snoeck, C. Teodorescu, and A. Traverse. Growth and characterization of single crystalline NiMnSb thin films and epitaxial NiMnSb/MgO/NiMnSb(001) trilayers. *Physical Review B*, 65(13) :134417, March 2002.
- [147] Clifford T. Tanaka, Janusz Nowak, and Jagadeesh S. Moodera. Spin-polarized tunneling in a half-metallic ferromagnet. *Journal of Applied Physics*, 86(11) :6239–6242, December 1999.
- [148] E. Schrödinger. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review*, 28(6) :1049–1070, December 1926.
- [149] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, January 1927.
- [150] D. R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(01) :111–132, January 1928.
- [151] D. R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part IV. Further Results relating to Terms of the Optical Spectrum. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 25(03) :310–314, July 1929.
- [152] V. Fock. Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperprobleme. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2) :126–148, January 1930.
- [153] Christopher J Cramer. *Essentials of computational chemistry : theories and models*. John Wiley & Sons, 2013.
- [154] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B) :B864–B871, November 1964.
- [155] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133–A1138, November 1965.
- [156] W. Kohn. Nobel Lecture : Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5) :1253–1266, October 1999.
- [157] Robert G. Parr. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, USA, April 1989.
- [158] J. C. Slater. The Theory of Complex Spectra. *Physical Review*, 34(10) :1293–1322, November 1929.

- [159] P. a. M. Dirac. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26 :376–385, July 1930.
- [160] D. Ceperley. Ground state of the fermion one-component plasma : A Monte Carlo study in two and three dimensions. *Physical Review B*, 18(7) :3126–3138, October 1978.
- [161] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 45(7) :566–569, August 1980.
- [162] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58 :1200, 1980.
- [163] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23) :13244–13249, June 1992.
- [164] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physical Review Letters*, 100(13) :136406, April 2008.
- [165] Viktor N. Staroverov, Gustavo E. Scuseria, Jianmin Tao, and John P. Perdew. Tests of a ladder of density functionals for bulk solids and surfaces. *Physical Review B*, 69(7) :075102, February 2004.
- [166] John P. Perdew and Wang Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 33(12) :8800–8802, June 1986.
- [167] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters : The mPW and mPW1pw models. *The Journal of Chemical Physics*, 108(2) :664–675, January 1998.
- [168] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6) :3098–3100, September 1988.
- [169] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18) :3865–3868, 1996.
- [170] J. C. Slater. Wave Functions in a Periodic Potential. *Physical Review*, 51(10) :846–851, May 1937.
- [171] Felix Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, 52(7-8) :555–600, July 1929.
- [172] O. Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8) :3060–3083, October 1975.
- [173] D D Koelling and G O Arbman. Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method : application to copper. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 5(11) :2041–2054, November 1975.
- [174] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer Physics Communications*, 59(2) :399–415, June 1990.
- [175] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, and Joachim Luitz. An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. 2001.
- [176] P. a. M. Dirac. The Quantum Theory of the Electron. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 117(778) :610–624, February 1928.
- [177] D. D. Koelling and B. N. Harmon. A technique for relativistic spin-polarised calculations. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 10(16) :3107, 1977.

- [178] U. von Barth and C. D. Gelatt. Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. *Phys. Rev. B*, 21 :2222–2228, Mar 1980.
- [179] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50 :17953–17979, Dec 1994.
- [180] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758–1775, Jan 1999.
- [181] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 :5188–5192, Jun 1976.
- [182] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47 :558–561, Jan 1993.
- [183] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, 49 :14251–14269, May 1994.
- [184] Martijn Marsman Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. The vienna ab-initio simulation package.
- [185] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41 :7892–7895, Apr 1990.
- [186] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basisset. *Phys. Rev. B*, 54 :11169–11186, Oct 1996.
- [187] H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minár. Calculating condensed matter properties using the KKR-Green’s function method recent developments and applications. *Reports on Progress in Physics*, 74 :096501, 2011.
- [188] B. A. Lippmann and Julian Schwinger. Variational Principles for Scattering Processes. I. *Physical Review*, 79(3) :469–480, August 1950.
- [189] Jan Zabloudil, Robert Hammerling, Peter Weinberger, Laszlo Szunyogh, Manuel Cardona, Peter Fulde, Klaus von Klitzing, Hans-Joachim Queisser, Roberto Merlin, and Horst Starnmer, editors. *Electron Scattering in Solid Matter*, volume 147 of *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [190] J. S. Faulkner. Multiple-scattering approach to band theory. *Physical Review B*, 19(12) :6186–6206, June 1979.
- [191] H. Ebert and B. L. Gyorffy. On the scattering solutions to the Dirac equation for non-spherically-symmetric targets. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 18(3) :451, 1988.
- [192] B. L. Gyorffy and M. J Stott. *Band structure spectroscopy of metals and alloys of Fabian, Derek J. and Watson, L. M.* Academic Press, 1973.
- [193] Antonios Gonis and William H. Butler. *Multiple Scattering in Solids*. Springer Science & Business Media, 2000.
- [194] Roger G. Newton. *Scattering Theory of Waves and Particles*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1982.
- [195] J. S. Faulkner. Scattering theory and cluster calculations. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 10(23) :4661, 1977.
- [196] Xindong Wang, X.-G. Zhang, W. H. Butler, G. M. Stocks, and B. N. Harmon. Relativistic-multiple-scattering theory for space-filling potentials. *Physical Review B*, 46(15) :9352–9358, October 1992.
- [197] E. Tamura. Relativistic single-site Green function for general potentials. *Physical Review B*, 45(7) :3271–3278, February 1992.
- [198] J. S. Faulkner and G. M. Stocks. Calculating properties with the coherent-potential approximation. *Physical Review B*, 21(8) :3222–3244, April 1980.

- [199] R. Zeller, J. Deutz, and P. H. Dederichs. Application of complex energy integration to selfconsistent electronic structure calculations. *Solid State Communications*, 44(7) :993–997, November 1982.
- [200] L. Bellaiche and David Vanderbilt. Virtual crystal approximation revisited : Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites. *Physical Review B*, 61(12) :7877–7882, March 2000.
- [201] J. Korringa. Dispersion theory for electrons in a random lattice with applications to the electronic structure of alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 7(2 ?3) :252–258, November 1958.
- [202] J. L. Beeby. Electronic Structure of Alloys. *Physical Review*, 135(1A) :A130–A143, July 1964.
- [203] Paul Soven. Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys. *Physical Review*, 156 :809, 1967.
- [204] Robert Mills, L. J. Gray, and Theodore Kaplan. Analytic approximation for random muffin-tin alloys. *Physical Review B*, 27(6) :3252–3262, March 1983.
- [205] R. K. Nesbet. Full-potential revision of coherent-potential-approximation alloy theory. *Physical Review B*, 45(23) :13234–13238, June 1992.
- [206] S. Chadov, S. W. D’Souza, L. Wollmann, J. Kiss, G. H. Fecher, and C. Felser. Chemical disorder as an engineering tool for spin polarization in Mn_3Ga -based heusler systems. *Phys. Rev. B*, 91 :094203, Mar 2015.
- [207] A. J. Pindor, W. M. Temmerman, and B. L. Györffy. KKR CPA for two atoms per unit cell : application to Pd and PdAg hydrides. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 13(8) :1627, 1983.
- [208] A. Bansil and S. Kaprzyk. First-principles treatment of disorder effects in complex alloys : A study of $\text{Ba}_x\text{K}_{1-x}\text{BiO}_3$ and $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. *Physical Review B*, 43(13) :10335–10339, May 1991.
- [209] H. Ebert, A. Vernes, and J. Banhart. Relativistic bandstructure of disordered magnetic alloys. *Solid State Communications*, 104(4) :243–247, October 1997.
- [210] Derwyn A. Rowlands, Julie B. Staunton, Balazs L. Györffy, Ezio Bruno, and Beniamino Ginatempo. Effects of short-range order on the electronic structure of disordered metallic systems. *Physical Review B*, 72(4) :045101, July 2005.
- [211] D. A. Rowlands. Short-range correlations in disordered systems : nonlocal coherent-potential approximation. *Reports on Progress in Physics*, 72(8) :086501, 2009.
- [212] D. A. Biava, Subhradip Ghosh, D. D. Johnson, W. A. Shelton, and A. V. Smirnov. Systematic, multisite short-range-order corrections to the electronic structure of disordered alloys from first principles : The KKR nonlocal CPA from the dynamical cluster approximation. *Physical Review B*, 72(11) :113105, September 2005.
- [213] D. A. Rowlands, A. Ernst, B. L. Györffy, and J. B. Staunton. Density functional theory for disordered alloys with short-range order : Systematic inclusion of charge-correlation effects. *Physical Review B*, 73(16) :165122, April 2006.
- [214] P. R. Tulip, J. B. Staunton, D. A. Rowlands, B. L. Györffy, E. Bruno, and B. Ginatempo. Nonsite diagonal properties from the Korringa-Kohn-Rostocker nonlocal coherent-potential approximation. *Physical Review B*, 73(20) :205109, May 2006.
- [215] P Lloyd. Wave propagation through an assembly of spheres : Ii. the density of single-particle eigenstates. *Proceedings of the Physical Society*, 90(1) :207, 1967.
- [216] T. Hoshino, M. Asato, R. Zeller, and P. H. Dederichs. Full-potential kkr calculations for vacancies in Al : Screening effect and many-body interactions. *Phys. Rev. B*, 70 :094118, Sep 2004.

- [217] D. A. Rowlands, A. Ernst, B. L. Györfy, and J. B. Staunton. Density functional theory for disordered alloys with short-range order : Systematic inclusion of charge-correlation effects. *Phys. Rev. B*, 73 :165122, Apr 2006.
- [218] P. Bose, A. Ernst, I. Mertig, and J. Henk. Large reduction of the magnetoresistance in Fe/MgO/Fe tunnel junctions due to small oxygen concentrations at a single feo interface layer : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 78 :092403, Sep 2008.
- [219] Rudolf Zeller. Improving the charge density normalization in Korringa-Kohn-Rostoker Green-function calculations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(3) :035220, 2008.
- [220] Rudolf Zeller. An elementary derivation of Lloyd’s formula valid for full-potential multiple-scattering theory. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(36) :6453, 2004.
- [221] Rudolf Zeller. Lloyd’s formula in multiple-scattering calculations with finite temperature. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(35) :5367, 2005.
- [222] A.R. Thieß. *Development and application of a massively parallel KKR Green function method for large scale systems* : PhD thesis, 2013.
- [223] Hubert Ebert et al. The Munich SPR-KKR package, version 6.3, <http://ebert.cup.uni-muenchen.de/SPRKKR>. 2016.
- [224] P. Strange, J. Staunton, and B. L. Gyorffy. Relativistic spin-polarised scattering theory-solution of the single-site problem. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 17(19) :3355, 1984.
- [225] Morris Edgar Rose. *Relativistic electron theory*. Wiley, New York, 1961.
- [226] K. Gilmore, Y. U. Idzerda, and M. D. Stiles. Identification of the Dominant Precession-Damping Mechanism in Fe, Co, and Ni by First-Principles Calculations. *Physical Review Letters*, 99 :027204, 2007.
- [227] Ion Garate and Allan MacDonald. Gilbert damping in conducting ferromagnets. II. model tests of the torque-correlation formula. *Phys. Rev. B*, 79 :064404, Feb 2009.
- [228] Arne Brataas, Yaroslav Tserkovnyak, and Gerrit E. W. Bauer. Scattering Theory of Gilbert Damping. *Physical Review Letters*, 101 :037207, 2008.
- [229] H. Ebert, S. Mankovsky, D. Ködderitzsch, and P. J. Kelly. Ab Initio Calculation of the Gilbert Damping Parameter via the Linear Response Formalism. *Physical Review Letters*, 107 :066603, 2011.
- [230] W. H. Butler. Theory of electronic transport in random alloys : Korringa-Kohn-Rostoker coherent-potential approximation. *Phys. Rev. B*, 31 :3260–3277, Mar 1985.
- [231] A I Liechtenstein, M I Katsnelson, and V A Gubanov. Exchange interactions and spin-wave stiffness in ferromagnetic metals. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 14(7) :L125, 1984.
- [232] A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, V.P. Antropov, and V.A. Gubanov. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 67(1) :65 – 74, 1987.
- [233] L. Udvardi, L. Szunyogh, K. Palotás, and P. Weinberger. First-principles relativistic study of spin waves in thin magnetic films. *Phys. Rev. B*, 68 :104436, Sep 2003.
- [234] H. Ebert and S. Mankovsky. Anisotropic exchange coupling in diluted magnetic semiconductors : Ab initio spin-density functional theory. *Phys. Rev. B*, 79 :045209, Jan 2009.
- [235] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of weak ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 4(4) :241 – 255, 1958.
- [236] Tôru Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 120 :91–98, Oct 1960.

- [237] V. D. Buchelnikov, V. V. Sokolovskiy, H. C. Herper, H. Ebert, M. E. Gruner, S. V. Taskaev, V. V. Khovaylo, A. Hucht, A. Dannenberg, M. Ogura, H. Akai, M. Acet, and P. Entel. First-principles and monte carlo study of magnetostructural transition and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$. *Phys. Rev. B*, 81 :094411, Mar 2010.
- [238] Markus Meinert, Jan-Michael Schmalhorst, and Günter Reiss. Exchange interactions and curie temperatures of Mn_2CoZ compounds. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23(11) :116005, 2011.
- [239] V. P. Antropov, M. I. Katsnelson, B. N. Harmon, M. van Schilfgaarde, and D. Kusnezov. Spin dynamics in magnets : Equation of motion and finite temperature effects. *Phys. Rev. B*, 54 :1019–1035, Jul 1996.
- [240] J. Hellsvik, B. Skubic, L. Nordström, B. Sanyal, O. Eriksson, P. Nordblad, and P. Svedlindh. Dynamics of diluted magnetic semiconductors from atomistic spin-dynamics simulations : Mn-doped gaas. *Phys. Rev. B*, 78 :144419, Oct 2008.
- [241] B. Pradines, R. Arras, I. Abdallah, N. Biziere, and L. Calmels. First-principles calculation of the effects of partial alloy disorder on the static and dynamic magnetic properties of Co_2MnSi . *Phys. Rev. B*, 95 :094425, Mar 2017.
- [242] B. Pradines, R. Arras, and L. Calmels. First-principles calculation of the effects of tetragonal distortions on the gilbert damping parameter of Co_2MnSi . *AIP Advances*, 7(5) :056009, 2017.
- [243] I. Abdallah, B. Pradines, N. Ratel-Ramond, G. BenAssayag, R. Arras, L. Calmels, J. F. Bobo, E. Snoeck, and N. Biziere. Evolution of magnetic properties and damping coefficient of Co_2MnSi Heusler alloy with Mn/Si and Co/Mn atomic disorder. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 50(3) :035003, 2017.
- [244] S. Qiao, J. Zhang, R. Hao, H. Zhaong, Y. Kang, and S. Kang. Fabrication and characterization of Co_2MnSi thin film with an extreme low damping constant. In *2015 IEEE Magnetism Conference (INTERMAG)*, page 1, 2015.
- [245] Himanshu Pandey, R. Prasad, and R. C. Budhani. Correlation between Site Disorder and Magnetic Moment in Full-Heusler Co_2mnsi . *JPS Conf. Proc.*, 3 :017037, 2014.
- [246] Manfred Fähnle and Daniel Steiauf. Breathing Fermi surface model for noncollinear magnetization : A generalization of the Gilbert equation. *Physical Review B*, 73 :184427, 2006.
- [247] V. Kamberský. On ferromagnetic resonance damping in metals. *Czechoslovak Journal of Physics B*, 26 :1366, 1976.
- [248] Stanislav Chadov, Gerhard H. Fecher, Claudia Felser, Jan Minár, Jürgen Braun, and Hubert Ebert. Electron correlations in $\text{Co}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ Heusler compounds. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(8) :084002, 2009.
- [249] Jan-Peter Wüstenberg, Roman Fetzter, Martin Aeschlimann, Mirko Cinchetti, Jan Minár, Jürgen Braun, Hubert Ebert, Takayuki Ishikawa, Tetsuya Uemura, and Masafumi Yamamoto. Surface spin polarization of the nonstoichiometric Heusler alloy Co_2MnSi . *Physical Review B*, 85(6) :064407, 2012.
- [250] S. Mankovsky, D. Ködderitzsch, G. Woltersdorf, and H. Ebert. First-principles calculation of the Gilbert damping parameter via the linear response formalism with application to magnetic transition metals and alloys. *Physical Review B*, 87 :014430, 2013.
- [251] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman. Co_2MnX ($X=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) Heusler compounds : An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure. *Physical Review B*, 66 :094421, 2002.
- [252] Gerhard H. Fecher, Daniel Ebke, Siham Ouardi, Stefano Agrestini, Chang-Yang Kuo, Nils Hollmann, Zhiwei Hu, Andrei Gloskovskii, Flora Yakhov, Nicholas B. Brookes, and Claudia

- Felser. State of Co and Mn in half-metallic ferromagnet Co_2MnSi explored by magnetic circular dichroism in hard X-ray photoelectron emission and soft X-ray absorption spectroscopies. *SPIN*, 04 :1440017, 2014.
- [253] I. Abdallah, N. Ratel-Ramond, C. Magen, B. Pecassou, R. Cours, A. Arnoult, M. Respaud, J. F. Bobo, G. BenAssayag, E. Snoeck, and N. Biziere. Structural and magnetic properties of He + irradiated Co_2MnSi Heusler alloys. *Materials Research Express*, 3 :046101, 2016.
 - [254] R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, and K. Ishida. Magnetic properties and stability of L21 and B2 phases in the Co_2MnAl Heusler alloy. *Journal of Applied Physics*, 103(7) :07D718, 2008.
 - [255] Yasemin Kurtulus, Richard Dronskowski, German D. Samolyuk, and Vladimir P. Antropov. Electronic structure and magnetic exchange coupling in ferromagnetic full heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 71 :014425, Jan 2005.
 - [256] Sabine Wurmehl, Gerhard H Fecher, Kristian Kroth, Florian Kronast, Hermann A Dürr, Yukiharu Takeda, Yuji Saitoh, Keisuke Kobayashi, Hong-Ji Lin, Gerd Schönhense, and Claudia Felser. Electronic structure and spectroscopy of the quaternary heusler alloy $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(5) :803, 2006.
 - [257] I. Galanakis and E. Şaşıoğlu. Structural-induced antiferromagnetism in mn-based full heusler alloys : The case of Ni_2MnAl . *Applied Physics Letters*, 98(10), 2011.
 - [258] P. Lâzpitia, J M Barandiaràn, J Gutiérrez, J Feuchtwanger, V A Chernenko, and M L Richard. Magnetic moment and chemical order in off-stoichiometric Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys. *New Journal of Physics*, 13(3) :033039, 2011.
 - [259] Ch. Venkatesh, V. Srinivas, V.V. Rao, S.K. Srivastava, and P. Sudheer Babu. Effect of site disorder on the electronic properties of Fe_2VAl heusler alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 577 :417 – 425, 2013.
 - [260] A. Z. Men’shikov, G. A. Takzei, V. A. Kazantsev Yu. A. Dorofeev, A. K. Kostyshin, and I. I. Sych. The magnetic phase diagram of cobalt-manganese alloys. *Sov. Phys. JETP*, 62 :734, 2013.
 - [261] T. J. Hicks and A. R. Wildes. Magnetic moment distribution in ferromagnetic Co-Mn alloys. *Aust. J. Phys.*, 46 :667, 1993.
 - [262] S Banerjee, W.L O’Brien, and B.P Tonner. Unusual magnetic phases in MnCo ultrathin alloy films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 198-199 :267, 1999.
 - [263] S. Stadler, D. H. Minott, D. Harley, J. P. Craig, M. Khan, I. I. Dubenko, N. Ali, K. Story, J. Dvorak, Y. U. Idzerda, D. A. Arena, and V. G. Harris. Element-specific magnetic properties of Co_2MnSi thin films. *Journal of Applied Physics*, 97 :10C302, 2005.
 - [264] N. D. Telling, P. S. Keatley, G. van der Laan, R. J. Hicken, E. Arenholz, Y. Sakuraba, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki. Interfacial structure and half-metallic ferromagnetism in Co_2MnSi -based magnetic tunnel junctions. *Physical Review B*, 74 :224439, 2006.
 - [265] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :1943–1946, Mar 1992.
 - [266] M. Altarelli. Orbital-magnetization sum rule for x-ray circular dichroism : A simple proof. *Phys. Rev. B*, 47 :597–598, Jan 1993.
 - [267] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :152–155, Jul 1995.
 - [268] B. Rameev, F. Yildiz, S. Kazan, B. Aktas, A. Gupta, L. R. Tagirov, D. Rata, D. Buegler, P. Gruenberg, C. M. Schneider, S. Kämmerer, G. Reiss, and A. Hütten. FMR investigations of half-metallic ferromagnets. *physica status solidi (a)*, 203(7) :1503–1512, 2006.

- [269] J. Hamrle, O. Gaier, Seong-Gi Min, B. Hillebrands, Y. Sakuraba, and Y. Ando. Determination of exchange constants of Heusler compounds by Brillouin light scattering spectroscopy : application to Co_2MnSi . *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(8) :084005, 2009.
- [270] M Belmeguenai, F Zighem, D Faurie, H Tuzcuoglu, S.-M Chérif, P Moch, and d Seiler W Westerholt, K a. Structural and magnetic properties of Co_2MnSi thin films. *physica status solidi*, 209 :1328–1333, 2012.
- [271] E. Şaşoğlu, L. M. Sandratskii, P. Bruno, and I. Galanakis. Exchange interactions and temperature dependence of magnetization in half-metallic heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 72 :184415, Nov 2005.
- [272] Marjana Ležaić, Phivos Mavropoulos, Gustav Bihlmayer, and Stefan Blügel. Exchange interactions and local-moment fluctuation corrections in ferromagnets at finite temperatures based on noncollinear density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 88 :134403, Oct 2013.
- [273] J. M. D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [274] M. Pajda, J. Kudrnovský, I. Turek, V. Drchal, and P. Bruno. Ab initio calculations of exchange interactions, spin-wave stiffness constants, and Curie temperatures of Fe, Co, and Ni. *Phys. Rev. B*, 64 :174402, Oct 2001.
- [275] P. Dürrenfeld, F. Gerhard, J. Chico, R. K. Dumas, M. Ranjbar, A. Bergman, L. Bergqvist, A. Delin, C. Gould, L. W. Molenkamp, and J. Åkerman. Tunable damping, saturation magnetization, and exchange stiffness of half-heusler NiMnSb thin films. *Phys. Rev. B*, 92 :214424, Dec 2015.
- [276] Himanshu Pandey, P. C. Joshi, R. P. Pant, R. Prasad, S. Auluck, and R. C. Budhani. Evolution of ferromagnetic and spin-wave resonances with crystalline order in thin films of full-heusler alloy Co_2MnSi . *Journal of Applied Physics*, 111(2) :023912, 2012.
- [277] J Hamrle, O Gaier, Seong-Gi Min, B Hillebrands, Y Sakuraba, and Y Ando. Determination of exchange constants of heusler compounds by Brillouin light scattering spectroscopy : application to Co_2MnSi . *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(8) :084005, 2009.
- [278] K. Binder and D. W. Heermann. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988.
- [279] Anton A. Starikov, Paul J. Kelly, Arne Brataas, Yaroslav Tserkovnyak, and Gerrit E. W. Bauer. Unified First-Principles Study of Gilbert Damping, Spin-Flip Diffusion, and Resistivity in Transition Metal Alloys. *Physical Review Letters*, 105 :236601, 2010.
- [280] H. Ebert, S. Mankovsky, K. Chadova, S. Polesya, J. Minár, and D. Ködderitzsch. Calculating linear-response functions for finite temperatures on the basis of the alloy analogy model. *Physical Review B*, 91 :165132, 2015.
- [281] L. Chioncel, Y. Sakuraba, E. Arrigoni, M. I. Katsnelson, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, E. Burzo, and A. I. Lichtenstein. Nonquasiparticle states in Co_2MnSi evidenced through magnetic tunnel junction spectroscopy measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :086402, Feb 2008.
- [282] Kemal Özdoğan, Ersoy Şaşoğlu, and Iosif Galanakis. Vacancy-induced minority-spin states in half-metallic heusler alloys. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 1 :184, 2007.
- [283] Bing Hu, Kidist Moges, Yusuke Honda, Hong-xi Liu, Tetsuya Uemura, Masafumi Yamamoto, Jun-ichiro Inoue, and Masafumi Shirai. Temperature dependence of spin-dependent tunneling conductance of magnetic tunnel junctions with half-metallic Co_2MnSi electrodes. *Phys. Rev. B*, 94 :094428, Sep 2016.
- [284] The University of Alabama. Heusler Database : heusleralloys.mint.ua.edu/.
- [285] Benjamin Balke, Sabine Wurmehl, Gerhard H Fecher, Claudia Felser, and Jürgen Kübler. Rational design of new materials for spintronics : Co_2FeZ ($\text{Z}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$). *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(1) :014102, 2008.

- [286] Wenhong Wang, Hiroaki Sukegawa, and Koichiro Inomata. Temperature dependence of tunneling magnetoresistance in epitaxial magnetic tunnel junctions using a Co_2FeAl Heusler alloy electrode. *Phys. Rev. B*, 82 :092402, Sep 2010.
- [287] Zhenchao Wen, Hiroaki Sukegawa, Shinya Kasai, Koichiro Inomata, and Seiji Mitani. Tunnel magnetoresistance and spin-transfer-torque switching in polycrystalline Co_2FeAl full-heusler-alloy magnetic tunnel junctions on amorphous Si/SiO_2 substrates. *Phys. Rev. Applied*, 2 :024009, Aug 2014.
- [288] D. Ebke, P. Thomas, O. Schebaum, M. Schäfers, D. Nissen, V. Drewello, A. Hütten, and A. Thomas. Low b2 crystallization temperature and high tunnel magnetoresistance in $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgO}/\text{Co-Fe}$ magnetic tunnel junctions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(8) :996 – 998, 2010.
- [289] Ankit Kumar, Fan Pan, Sajid Husain, Serkan Akansel, Rimantas Brucas, Lars Bergqvist, Sujeet Chaudhary, and Peter Svedlindh. Temperature-dependent gilbert damping of Co_2FeAl thin films with different degree of atomic order. *arXiv preprint arXiv :1706.04670*, 2017.
- [290] Resul Yilgin, Mikihiko Oogane, Stoshi Yakata, Yasuo Ando, and Terunobu Miyazaki. Intrinsic gilbert damping constant in Co_2MnAl heusler alloy films. *IEEE transactions on magnetics*, 41(10) :2799–2801, 2005.
- [291] Yuya Sakuraba, Jun Nakata, Mikihiko Oogane, Hitoshi Kubota, Yasuo Ando, Akimasa Sakuma, and Terunobu Miyazaki. Fabrication of Co_2MnAl heusler alloy epitaxial film using Cr buffer layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(9R) :6535, 2005.
- [292] Madhusmita Baral, Soma Banik, Aparna Chakrabarti, D.M. Phase, and Tapas Ganguli. Study of electronic structure of Co_2MnSn heusler alloy by resonant photoemission spectroscopy and ab initio calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 645 :112 – 117, 2015.
- [293] Abdullah N Koçbay, Resul Yilgin, Ramazan Topkaya, Ali Ş Ahsen, Osman Öztürk, and Bekir Aktaş. Gilbert damping constant of quaternary $\text{Co}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Sn}_x$ heusler alloy thin films. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, pages 1–5.
- [294] Wenhong Wang, Hiroaki Sukegawa, and Koichiro Inomata. Perpendicular magnetic anisotropy of $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{Pt}$ multilayers for spintronic devices. *Applied Physics Express*, 3(9) :093002, 2010.
- [295] T. Valet and A. Fert. Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers. *Phys. Rev. B*, 48 :7099–7113, Sep 1993.
- [296] T.F. Ambrose and O.N. Mryasov. Gmr spin valve structure using heusler alloy, apr 2005. US Patent 6,876,522.
- [297] Zhaoqiang Bai, Yongqing Cai, Lei Shen, Guchang Han, and Yuanping Feng. High-performance giant-magnetoresistance junctions based on the all-heusler architecture with matched energy bands and fermi surfaces. *Applied Physics Letters*, 102(15) :152403, 2013.
- [298] T Kubota, M Oogane, S Mizukami, H Naganuma, Y Ando, and T Miyazaki. Magnetoresistance effect in $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{semimetallic-Fe}_2\text{VAl}/\text{CoFe}$ junctions. *Journal of Physics : Conference Series*, 266(1) :012096, 2011.
- [299] Ronny Knut, Peter Svedlindh, Oleg Mryasov, Klas Gunnarsson, Peter Warnicke, D. A. Arena, Matts Björck, Andrew J. C. Dennison, Anindita Sahoo, Sumanta Mukherjee, D. D. Sarma, Sari Granroth, Mihaela Gorgoi, and Olof Karis. Interface characterization of $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Rh}_2\text{CuSn}$ heusler multilayers. *Phys. Rev. B*, 88 :134407, Oct 2013.
- [300] L. Makinistian, Muhammad M. Faiz, Raghava P. Panguluri, B. Balke, S. Wurmehl, C. Felser, E. A. Albanesi, A. G. Petukhov, and B. Nadgorny. On the half-metallicity of Co_2FeSi heusler alloy : Point-contact andreev reflection spectroscopy and ab initio study. *Phys. Rev. B*, 87 :220402, Jun 2013.

- [301] Yoshiyuki Kawaharada, Ken Kurosaki, and Shinsuke Yamanaka. Thermophysical properties of Fe_2VAl . *Journal of Alloys and Compounds*, 352(1-2) :48 – 51, 2003.
- [302] Bin Xu, Xingfu Li, Gongqi Yu, Jing Zhang, Shanshan Ma, Yusheng Wang, and Lin Yi. The structural, elastic and thermoelectric properties of Fe_2VAl at pressures. *Journal of Alloys and Compounds*, 565 :22 – 28, 2013.
- [303] Subrahmanyam Bandaru and Philippe Jund. Electronic structure of the heusler compound Fe_2VAl and its point defects by ab initio calculations. *physica status solidi (b)*, 254(2) :1600441–n/a, 2017. 1600441.
- [304] Kazutaka Nagao, Yoshio Miura, and Masafumi Shirai. Half-metallicity at the (110) interface between a full heusler alloy and GaAs. *Phys. Rev. B*, 73 :104447, Mar 2006.
- [305] Shin Yabuuchi, Masakuni Okamoto, Akinori Nishide, Yosuke Kurosaki, and Jun Hayakawa. Large seebeck coefficients of Fe_2TiSn and Fe_2TiSi : First-principles study. *Applied Physics Express*, 6(2) :025504, 2013.
- [306] Markus Meinert, Manuel P. Geisler, Jan Schmalhorst, Ulrich Heinzmann, Elke Arenholz, Walid Hetaba, Michael Stöger-Pollach, Andreas Hütten, and Günter Reiss. Experimental realization of a semiconducting full-heusler compound : Fe_2TiSi . *Phys. Rev. B*, 90 :085127, Aug 2014.
- [307] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren. Spin-dependent tunneling conductance of $\text{Fe}|\text{MgO}|\text{Fe}$ sandwiches. *Phys. Rev. B*, 63 :054416, Jan 2001.
- [308] Lev Davidovich Landau and E Lifshitz. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Phys. Z. Sowjet.*, 8 :153, 1935.
- [309] T. L. Gilbert. A lagrangian formulation of the gyromagnetic equation of the magnetic field. *Physical Review*, 100(1) :1243, 1955.
- [310] T. L. Gilbert. A phenomenological theory of damping in ferromagnetic materials. *IEEE Transactions on Magnetics*, 40 :3443, 2004.
- [311] Antoine Hocquet. *The Landau-Lifshitz-Gilbert equation driven by Gaussian noise*. Theses, Ecole Polytechnique, December 2015.
- [312] Mohamed Belmeguenai. *Study of the high frequency magnetization dynamics of nanostructures with perpendicular magnetic anisotropy*. Theses, Université Paris Sud - Paris XI, December 2004. Co-directeur de Thèse Thibaut Devolder.
- [313] J. C. Slonczewski. Current-driven excitation of magnetic multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 159 :L1, 1996.
- [314] S. Chikazumi. *Physics of Ferromagnetism*. International Series of Monographs on Physics. OUP Oxford, 2009.
- [315] N. Bloembergen and S. Wang. Relaxation effects in para- and ferromagnetic resonance. *Phys. Rev.*, 93 :72–83, Jan 1954.
- [316] Yaroslav Tserkovnyak, Arne Brataas, Gerrit E. W. Bauer, and Bertrand I. Halperin. Nonlocal magnetization dynamics in ferromagnetic heterostructures. *Rev. Mod. Phys.*, 77 :1375–1421, Dec 2005.
- [317] Radovan Urban. *Electron tunneling and spin dynamics and transport in crystalline magnetic multilayers*. Theses, Simon Fraser University, December 2003.
- [318] R. D. McMichael, D. J. Twisselmann, and Andrew Kunz. Localized ferromagnetic resonance in inhomogeneous thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :227601, Jun 2003.
- [319] Pavol Krivosik, Nan Mo, Sangita Kalarickal, and Carl E. Patton. Hamiltonian formalism for two magnon scattering microwave relaxation : Theory and applications. *Journal of Applied Physics*, 101(8) :083901, 2007.

- [320] R. D. McMichael and P. Krivosik. Classical model of extrinsic ferromagnetic resonance linewidth in ultrathin films. *IEEE Transactions on Magnetism*, 40(1) :2–11, Jan 2004.
- [321] R. D. McMichael. Ferromagnetic resonance linewidth models for perpendicular media. *Journal of Applied Physics*, 95(11) :7001–7003, 2004.
- [322] Guillermo Ortiz Hernandez. *Élaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d’alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences*. PhD thesis, 2013.
- [323] W. Platow, A. N. Anisimov, G. L. Dunifer, M. Farle, and K. Baberschke. Correlations between ferromagnetic-resonance linewidths and sample quality in the study of metallic ultrathin films. *Phys. Rev. B*, 58 :5611–5621, Sep 1998.
- [324] Yajun Wei, Rimantas Brucas, Klas Gunnarsson, Zbigniew Celinski, and Peter Svedlindh. Positive correlation between coercivity and ferromagnetic resonance extrinsic linewidth in FeCoV/SiO₂ films. *Applied Physics Letters*, 104(7) :072404, 2014.
- [325] Sangita S. Kalarickal, Pavol Krivosik, Mingzhong Wu, Carl E. Patton, Michael L. Schneider, Pavel Kabos, T. J. Silva, and John P. Nibarger. Ferromagnetic resonance linewidth in metallic thin films : Comparison of measurement methods. *Journal of Applied Physics*, 99(9) :093909, 2006.
- [326] Rodrigo Arias and D. L. Mills. Extrinsic contributions to the ferromagnetic resonance response of ultrathin films. *Phys. Rev. B*, 60 :7395–7409, Sep 1999.
- [327] H. Suhl. Theory of the magnetic damping constant. *IEEE Transactions on Magnetism*, 34(4) :1834–1838, Jul 1998.
- [328] R. D. McMichael and Andrew Kunz. Calculation of damping rates in thin inhomogeneous ferromagnetic films due to coupling to lattice vibrations. *Journal of Applied Physics*, 91(10) :8650–8652, 2002.
- [329] W. S. Ament and G. T. Rado. Electromagnetic effects of spin wave resonance in ferromagnetic metals. *Phys. Rev.*, 97 :1558–1566, Mar 1955.
- [330] B. Heinrich, R. Urban, and G. Woltersdorf. Magnetic relaxations in metallic multilayers. *IEEE Transactions on Magnetism*, 38(5) :2496–2501, Sept 2002.
- [331] Jeongwon Ho, F. C. Khanna, and B. C. Choi. Radiation-spin interaction, Gilbert damping, and spin torque. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :097601, Mar 2004.
- [332] Yaroslav Tserkovnyak, Gregory A. Fiete, and Bertrand I. Halperin. Mean-field magnetization relaxation in conducting ferromagnets. *Applied Physics Letters*, 84(25) :5234–5236, 2004.
- [333] A. H. Mitchell. Ferromagnetic relaxation by the exchange interaction between ferromagnetic electrons and conduction electrons. *Phys. Rev.*, 105 :1439–1444, Mar 1957.
- [334] Hideo Ohno. Properties of ferromagnetic III-V semiconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3) :110 – 129, 1999.
- [335] Yuli Yin, Fan Pan, Martina Ahlberg, Mojtaba Ranjbar, Philipp Dürrenfeld, Afshin Houshang, Mohammad Haidar, Lars Bergqvist, Ya Zhai, Randy K. Dumas, Anna Delin, and Johan Åkerman. Tunable permalloy-based films for magnonic devices. *Phys. Rev. B*, 92 :024427, Jul 2015.
- [336] S. M. Bhagat and P. Lubitz. Temperature variation of ferromagnetic relaxation in the 3d transition metals. *Phys. Rev. B*, 10 :179–185, Jul 1974.
- [337] Ronald K. Wangsness. Magnetic resonance and minimum entropy production. macroscopic equations of motion. *Phys. Rev.*, 104 :857–866, Nov 1956.
- [338] B. Heinrich, D. Fraaije, and V. Kamberský. The influence of s-d exchange on relaxation of magnons in metals. *physica status solidi (b)*, 23(2) :501–507, 1967.

- [339] V. Fraitová, D. and Dvořák. On the problem of damping of ferromagnetic spin waves by conduction electrons. *Czechoslovak Journal of Physics B*, 22(5) :413–417, 1972.
- [340] V. Korenman and R. E. Prange. Anomalous damping of spin waves in magnetic metals. *Phys. Rev. B*, 6 :2769–2777, Oct 1972.
- [341] K. Gilmore and Montana State University. Physics. *Precession Damping in Itinerant Ferromagnets*. PhD thesis, 2007.

Structure électronique et propriétés magnétiques statiques et dynamiques d'alliages d'Heusler partiellement désordonnés et d'hétérostructures tout-Heusler.

La famille des alliages d'Heusler regroupe plusieurs composés considérés comme étant des candidats de choix pour être intégrés en tant qu'électrode magnétique dans des dispositifs d'électronique de spin performants. Les plus intéressants de ces alliages présentent en effet des températures de Curie élevées, une demi-métallicité théorique ainsi qu'un faible coefficient d'amortissement de Gilbert. Expérimentalement, les résultats obtenus sont cependant généralement moins probants que ceux annoncés numériquement.

La première partie de cette thèse est donc consacrée à l'étude ab initio d'hypothèses usuellement utilisées pour expliquer les différences entre mesures expérimentales et résultats théoriques. Des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été effectués pour comprendre l'impact de défauts structuraux (désordres chimiques partiels, déformations tétraogonales, lacunes) sur les propriétés électroniques et magnétiques statiques et dynamiques d'alliages full-Heusler massifs à base de Co (Co₂MnSi, Co₂MnSn, Co₂MnAl et Co₂FeAl).

Dans la seconde partie de cette thèse nous proposons d'étudier, avec les mêmes outils numériques, les caractéristiques physiques d'hétérostructures "tout-Heusler" prometteuses pour l'électronique de spin et rares dans la littérature. Nous nous sommes concentrés sur les variations des propriétés électroniques aux voisinages des interfaces demi-métal/isolant (Fe₂TiSi/Co₂MnSi, CoTiAs/Co₂MnSi) ou demi-métal/métal (Fe₂VAl/Co₂MnSi, RhNiSi/Co₂MnSi) composant les multicouches étudiées. Les résultats obtenus démontrent l'intérêt certain de ces structures pour des applications en électronique de spin, telles que les vannes de spin ou les jonctions tunnel magnétiques.

Mots clés: Alliages d'Heusler, calculs ab initio, électronique de spin, coefficient d'amortissement de Gilbert, désordres d'alliages partiels, hétérostructures tout-Heusler

Electronic structure and static and dynamic magnetic properties of partly disordered bulk Heusler alloys and all-Heusler heterostructures

The Heusler alloy family contains several compounds considered to be prime candidates to be integrated as magnetic electrode into high-performance spintronic devices. Some of these alloys indeed exhibit high Curie temperatures, have been predicted theoretically to be half-metallic, and display a low Gilbert damping parameter. Nevertheless, the experimental results are generally less convincing than those reported numerically.

The first part of this thesis is devoted to the ab initio study of hypotheses that are usually used to explain the differences between experimental and theoretical results. Calculations, based on the density functional theory, are then used to understand the impact of structural defects (partial chemical disorders, tetragonal deformation, vacancies) on the static and dynamic electronic and magnetic properties of Co-based bulk full-Heusler alloys (Co₂MnSi, Co₂MnSn, Co₂MnAl et Co₂FeAl).

In the second part of this thesis we propose to study, with the same numerical tools, the physical characteristics of "all-Heusler" heterostructures promising for spintronics and rare in the literature. We have focused on the variations of electronic properties in the vicinity of the "half-metal/insulator" (Fe₂TiSi/Co₂MnSi, CoTiAs/Co₂MnSi) or "half-metal/non-magnetic metal" (Fe₂VAl/Co₂MnSi, RhNiSi/Co₂MnSi) interfaces composing the studied multilayers. The obtained results highlight the interest of these structures for spintronic devices such as spin valves or magnetic tunnel junctions.

Keywords: Heusler alloys, ab initio calculations, spintronics, Gilbert damping parameter, alloy disorders, all-Heusler heterostructures